

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ**

**FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y AMBIENTALES**

**DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE**

**MÁSTER GESTIÓN INTEGRAL DEL AGUA**

**CARACTERIZACIÓN DE  
MEMBRANAS CERÁMICAS DE  
NANOFILTRACIÓN: ELIMINACIÓN  
DE METALES PESADOS**



**Antonio Jesús Guerrero Domínguez**

**Cádiz, 2014**

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ  
FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y AMBIENTALES  
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE



**CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS DE  
NANOFILTRACIÓN: ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS**

Memoria presentada por el alumno Antonio Jesús Guerrero Domínguez como Trabajo Final de Máster Oficial en Gestión Integral del Agua (Perfil investigador) de la Universidad de Cádiz.

Fdo. Antonio Jesús Guerrero Domínguez  
Cádiz, Noviembre 2014

LA PRESENTE TESIS DE MASTER HA SIDO DIRIGIDA POR EL PROFESOR DOCTOR D. JUAN ANTONIO LÓPEZ RAMÍREZ, PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE DE LA UNIVERSIDAD DE CÁDIZ, Y CUMPLE CON LOS REQUISITOS EXIGIDOS POR LA LEGISLACIÓN VIGENTE.

El director:

Prof. Dr. D. Juan Antonio López Ramírez



# **MÁSTER EN GESTIÓN INTEGRAL DEL AGUA**

El Prof. Dr. D. Juan Antonio López Ramírez, Director/Tutor del Trabajo de Investigación del alumno Antonio Jesús Guerrero Domínguez en el Curso 13/14 da su Visto Bueno a la presentación de la Memoria del Perfil Investigador titulada: Caracterización de membranas cerámicas de nanofiltración: eliminación de metales pesados.

Y para que conste y surta los efectos oportunos firmo el presente en el Campus de Puerto Real a 28 de noviembre de 2014.

VºBº

Fdo: Prof. Dr. Juan Antonio López Ramírez

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>2. ANTECEDENTES.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. LOS METALES PESADOS. ....</b>	<b>5</b>
<b>2.2. MEMBRANAS.....</b>	<b>5</b>
<b>2.3. PROCESOS DE MEMBRANA.....</b>	<b>8</b>
2.3.1. Polarización por concentración. ....	8
2.3.2. Formación de la capa gel. ....	8
2.3.3. Exclusión Donnan. ....	9
2.3.4. Ensuciamiento. ....	9
2.3.5. Influencia de las condiciones operacionales.....	10
<b>2.4. NANOFILTRACIÓN.....</b>	<b>12</b>
<b>2.5. MEMBRANAS CERÁMICAS.....</b>	<b>14</b>
<b>3. MATERIAL Y MÉTODOS .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1. MATERIALES Y EQUIPOS. ....</b>	<b>16</b>
3.1.1. Membrana. ....	16
3.1.2. Descripción de la planta piloto.....	17
3.1.3. Reactivos.....	19
<b>3.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS. ....</b>	<b>21</b>
3.2.1.1. Determinación potenciométrica del pH.....	21
3.2.1.2. Determinación de la conductividad. ....	21
3.2.1.3. Determinación de la temperatura. ....	21
3.2.2.4. Determinación de metales por espectroscopía de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS). ....	22
3.2.2.5. Determinación del sulfato por cromatografía iónica. ....	22
<b>3.3. METODOLOGÍA. ....</b>	<b>23</b>

3.3.1. Procedimiento para la realización de los ensayos. ....	23
3.3.2. Control de variables de operación. ....	26
3.3.2.1. <i>Flujo</i> . ....	26
3.3.2.2. <i>Rechazo</i> . ....	26
3.3.2.3. <i>Numero de Reynolds</i> . ....	27
3.3.2.4. <i>Ajuste de la presión de operación</i> . ....	28
3.3.2.5. <i>Ajuste de la velocidad tangencial de operación</i> . ....	28
3.3.2.6. <i>Seguimiento de los caudales de alimentación, rechazo y permeado</i> . .	28
3.3.3. Limpieza de las membranas. ....	28
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>29</b>
<b>4.1. EVALUACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE LA MEMBRANA.....</b>	<b>29</b>
<b>4.2. ESTUDIO CON METALES INDIVIDUALES.....</b>	<b>30</b>
4.2.1. Flujo de permeado. ....	31
4.2.1.1. <i>Influencia de la concentración de alimentación en el flujo de permeado</i> . ....	34
4.2.1.2. <i>Influencia de la velocidad tangencial (CFV) en el flujo de permeado</i> . ....	35
4.2.2. Rechazo de metales. ....	36
4.2.2.1. <i>Influencia de la concentración de alimentación en el rechazo de metales</i> . ....	40
4.2.2.2. <i>Influencia de la velocidad tangencial (CFV) en el rechazo de metales</i> . ....	42
<b>4.3. ESTUDIO CON MEZCLA DE METALES.....</b>	<b>44</b>
4.3.1. Flujo de permeado. ....	44
4.3.2. Rechazo de metales. ....	45
4.3.3. Influencia de la concentración de alimentación y velocidad tangencial (CFV). ....	50
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>52</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>52</b>

## **1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

Las tecnologías de membranas, como técnicas de separación y purificación, han encontrado su camino en la aplicación industrial generando un mercado considerable. En las últimas décadas, las membranas, tanto poliméricas como cerámicas, han llamado mucho la atención en términos de investigación y desarrollo, ya que son consideradas como una técnica de separación muy prometedora y sostenible, especialmente para el tratamiento de aguas.

El estándar industrial de las membranas lo lideran las membranas poliméricas. Sin embargo, en la actualidad, las membranas cerámicas están cobrando protagonismo en el tratamiento del agua. Se ha demostrado que para determinadas aplicaciones y condiciones, las membranas cerámicas pueden lograr un mejor rendimiento que las poliméricas en términos de calidad de agua tratada y estabilidad de flujo [1].

Las membranas cerámicas de nanofiltración presentan un gran interés en la tecnología de separación debido a su mayor estabilidad química, térmica, mecánica y larga vida útil, en comparación con las membranas orgánicas [2]. A pesar del alto coste de las membranas cerámicas su uso puede estar justificado, económicamente, para la operación con aguas difíciles de tratar, mostrándose adecuadas para la aplicación en industrias que producen aguas residuales químicamente agresivas [3].

Teniendo ésto en cuenta, la presente tesis de Máster tendrá como objetivo principal, el estudio del funcionamiento de una nueva membrana cerámica de nanofiltración en el tratamiento de aguas con metales pesados en disolución.

Para alcanzar el objetivo anterior se establecen los siguientes objetivos específicos:

1. Evaluar el rechazo y flujo de permeado de la membrana frente a 12 metales pesados.
2. Estudiar el efecto de la velocidad tangencial (Cross-Flow Velocity, CFV) y concentración de los metales pesados sobre el rechazo de los mismos y la permeabilidad de la membrana.

3. Establecer condiciones de operación recomendables para el tratamiento y eliminación de distintos metales pesados en disolución con la membrana cerámica de nanofiltración.
4. Evaluar la posible recuperación de metales pesados disueltos en aguas mediante la membrana cerámica de nanofiltración.

## **2. ANTECEDENTES**

### **2.1. LOS METALES PESADOS.**

Los metales pesados son contaminantes peligrosos para el medio ambiente, dada su persistencia en el medio, considerándose uno de los principales contaminantes industriales en aguas residuales. Cada año, grandes cantidades de metales son generados y vertidos en el medio ambiente, provocando un enorme impacto en el mismo. Anualmente, se estima que las industrias de todo el mundo lanzan 22.000 toneladas de cadmio, 93.900 toneladas de cobre, 783.000 toneladas de plomo y 135.000 toneladas de zinc [4].

Los metales pesados presentan una alta toxicidad y son extremadamente peligrosos para la salud humana y para los organismos vivos. Incluso a concentraciones extremadamente bajas, en el cuerpo humano puede desencadenar alteraciones fisiopatológicas. También pueden acumularse en ciertos órganos del cuerpo, dando lugar a cambios patológicos que producen enfermedades por depósito o toxicidad directa e incluso la muerte [5].

Por lo tanto, la contaminación de metales pesados ha supuesto un foco de atracción de forma creciente a nivel mundial. Muchos países han establecido cada vez normas más estrictas para controlar las concentraciones de metales pesados en el vertido de aguas. Como consecuencia, el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de metales pesados es un problema crítico de gran importancia que obliga a emplear nuevas tecnologías de tratamiento [6].

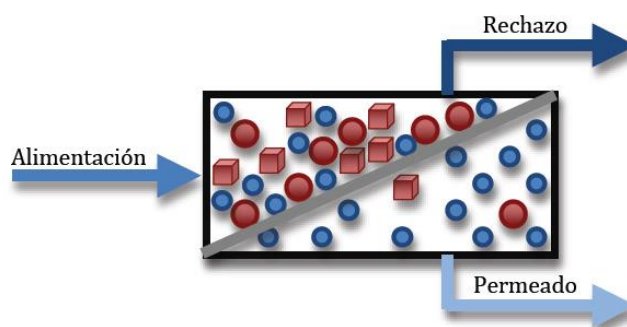
### **2.2. MEMBRANAS.**

Una membrana es una barrera selectiva que permite la separación de ciertas especies de un fluido por la combinación de varios mecanismos, donde el motor del proceso es una determinada fuerza impulsora. La separación de los componentes es producto de la



combinación de varios efectos como por ejemplo la criba, el transporte a través de poros estrechos y otras interacciones específicas entre los componentes y el material de la membrana como la adsorción y las interacciones eléctricas [7].

En los procesos de membrana, ésta separa la corriente de alimentación en dos: un permeado o producto, con los componentes que han conseguido pasar a través de los poros de la membrana y el rechazo o concentrado que contiene los componentes que han sido retenidos por la membrana.



**Figura 1. Esquema básico del proceso de separación con membranas [8].**

Atendiendo solamente a los procesos de membrana cuya fuerza impulsora es la presión, las diferentes tecnologías pueden clasificarse en función de su capacidad para separar los componentes presentes en la corriente de alimentación. Así pues, se incluyen en este grupo la microfiltración (MF), la ultrafiltración (UF), la nanofiltración (NF) y la ósmosis inversa (OI) [8].

**Tabla 1. Características de las tecnologías de membrana por gradiente de presión [7].**

Tipo de proceso	Tamaño de poro aprox.	Materiales retenidos	Presión a través de la membrana
MF	0,025 – 1 $\mu\text{m}$	Partículas (bacterias, levadura etc.)	0,2 – 3,5 bar
UF	2 – 25 nm	Macromoléculas, coloides, solutos de PM > 10000	1,3 – 13 bar
NF	< 2 nm	Solutos de PM > 300 iones multivalentes	5 – 35 bar
OI	-	Todos los solutos disueltos y suspendidos	13,8 – 70 bar

Las membranas pueden ser clasificadas de varias maneras, atendiendo a su origen o a su estructura, como se observa en la tabla 2.

**Tabla 2. Clasificación de las membranas en función de los criterios de origen y estructura [9,10].**

ORIGEN	Naturales	Biológicas	Bicapas Lipídicas	
		No biológicas	Arcilla	
	Sintéticas	Inorgánicas	Metálicas Vítreas Cerámicas	
		Poliméricas	Polímeros funcionalizados Polímeros no funcionalizados	
		Líquidas	De volumen De emulsión Soportadas	
		Compuestas	Por capas superpuestas Por inclusión Por mezcla de polímeros	
ESTRUCTURA	Estructura Microscópica	Según porosidad	Densas	
			Porosas	Microporosas ( $\phi < 2\text{nm}$ ) Mesoporosas ( $2 < \phi < 50 \text{ nm}$ ) Macroporosas ( $\phi > 50 \text{ nm}$ )
		Según configuración		
	Estructura Macroscópica	Planas En espiral Tubulares De fibras huecas		

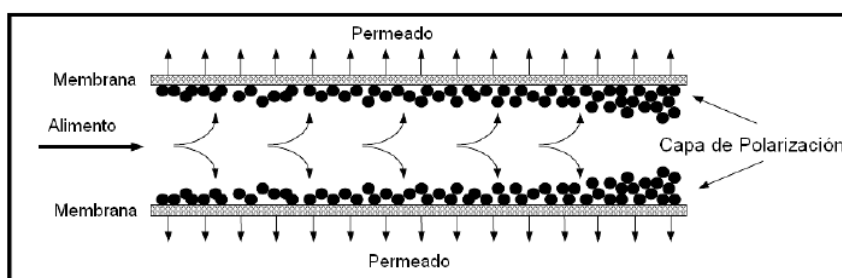
En comparación con las tecnologías convencionales, la separación por membranas presenta muchas ventajas, tales como la rentabilidad, ahorro de energía, no necesita el cambio de fase, es respetuosa con el medio ambiente y permite simultáneamente concentrar, fraccionar y purificar los productos [5]. El objetivo en el uso de membranas se perfila como el del uso de menos cantidad de materiales, mayores recuperaciones y, consecuentemente, menor grado de contaminación y mayor ahorro de energía [7].

## 2.3. PROCESOS DE MEMBRANA.

Durante la separación con membranas ocurren varios fenómenos en la superficie de la misma y en el interior de sus poros. Por lo tanto, la energía que se requiere para que exista el permeado debe considerar la resistencia total a vencer, que incluyen la resistencia por polarización, resistencia por obstrucción de poros, resistencia por biopelículas y además de la resistencia propia de la membrana, la resistencia por la capa de material no filtrado retenido en ésta.

### 2.3.1. Polarización por concentración.

Un fenómeno muy importante que ocurre en las tecnologías de membranas es la polarización por concentración. Ésta se produce por la acumulación de material rechazado o concentrado en las proximidades de la membrana. Las membranas son permeables al disolvente e impermeables a los solutos presentes en la corriente de alimentación. Debido a ello, durante el proceso se van acumulando en la zona adyacente a la membrana los solutos rechazados por ésta, dándose un aumento gradual de la concentración de solutos [8]. Este efecto reduce la permeabilidad de la membrana y provoca que las separaciones sean menos selectivas [10].



*Figura 2. Polarización por concentración [10].*

### 2.3.2. Formación de la capa gel.

Otro fenómeno relacionado con la concentración por polarización es la formación de la

capa de gel. Ésto se produce cuando la concentración de ciertos componentes de naturaleza macromolecular se eleva demasiado, de manera que se alcanza su límite de solubilidad. Se forma así un depósito sobre la membrana que ejerce una resistencia hidráulica extra [7]. Cuando se llega a esta situación, se rompe la proporcionalidad entre la presión de operación y la producción de permeado, de manera que aumentos sucesivos de la presión transmembrana se traducen únicamente en un incremento del espesor de la capa de gel [8].

### **2.3.3. Exclusión Donnan.**

La exclusión Donnan tiene un efecto pronunciado, principalmente, en la separación por nanofiltración. Debido a la naturaleza de la carga de la membrana, los solutos con carga opuesta a la membrana (contra-iones) son atraídos, mientras que los de carga similar (co-iones) son repelidos. En la superficie de la membrana se producirá una distribución de co-iones y contra-iones debido a la necesidad de preservar la electroneutralidad de la solución, provocando una separación adicional. Se puede predecir, entonces, que el rechazo de la membrana aumentará con el aumento de la carga, de mismo signo, de la membrana y con la valencia iónica del ión [7].

### **2.3.4. Ensuciamiento.**

Uno de los aspectos críticos en el desarrollo de procesos de membrana es la disminución del rendimiento en el sistema debido al ensuciamiento de la membrana. Esto limita la eficiencia económica de la operación y retrasa el funcionamiento de los sistemas industriales de membrana [1]. Entre las principales formas de ensuciamiento destacan el bloqueo de los poros, la adsorción y la formación de una capa superficial (torta). Este fenómeno a menudo causa un aumento significativo de la resistencia hidráulica de las mismas, provocando un mayor requerimiento en la presión aplicada con vistas a conservar las demandas de flujo de permeado [11].

El ensuciamiento de la membrana puede ser clasificado como reversible e irreversible: polarización por concentración, la formación de la capa de gel y el aumento de presión osmótica son los mecanismos previstos que ocasionan el ensuciamiento reversible, mientras que la formación de una capa de incrustación (torta), la adsorción y bloqueo de poros son los mecanismos conocidos que producen el ensuciamiento irreversible [12]. El rendimiento de filtración de la membrana disminuye en mayor medida debido al ensuciamiento irreversible (ensuciamiento químico) y reduce el tiempo de vida media de ésta [13].

Por lo tanto, el ensuciamiento de la membrana puede ser minimizado para prolongar su vida, así como para mantener la viabilidad económica del proceso de membrana [13]. Consecuentemente, la limpieza es una parte esencial del proceso de filtración con membranas, aunque la prevención es siempre la mejor solución [14].

### **2.3.5. Influencia de las condiciones operacionales.**

Las condiciones hidrodinámicas del sistema de membranas son determinantes para obtener valores de rechazo adecuados. El caudal de alimentación, el flujo, la presión, la velocidad de flujo tangencial (CFV) y la temperatura, juegan un papel primordial en el funcionamiento de las membranas. Dentro de las condiciones operacionales también se incluyen las características de la disolución de aporte: pH, fuerza iónica y concentración, entre otras [11].

El flujo de permeado depende de la presión aplicada a la membrana hasta un valor de presión transmembrana límite umbral [7]. El flujo pasa a ser independiente de la presión cuando se sobrepasa el llamado “flujo límite”, al que se llega cuando la capa de concentración de polarización alcanza un alto grado. Antes de alcanzarse este flujo límite, el flujo de permeado aumenta con la presión pero una vez sobrepasado, esta proporcionalidad se pierde. Esto ocurre porque al incrementarse la presión por encima del flujo límite, se da una compactación de la capa de gel que dificulta aún más el paso del disolvente a través de la membrana [8].

La velocidad de flujo tangencial (CFV), es la velocidad promedio a la cual el fluido fluye paralelamente a la superficie de la membrana. Esta velocidad tiene una gran influencia sobre la densidad de flujo de permeado [7]. Una alta velocidad tangencial tiende a arrastrar y eliminar el material depositado y consecuentemente, reduce la resistencia hidráulica a través de la membrana, lo que lleva a obtener un mayor flujo de permeado. Caudales de alimentación superiores también reducen los fenómenos de la polarización por concentración. La velocidad tangencial puede definirse como la relación entre el caudal de entrada y la sección interior de la membrana, mediante la expresión:

$$CFV = \frac{Qa}{Si} \quad (2.1)$$

Donde:

CFV: Velocidad tangencial o Cross-Flow Velocity (m/s).

Qa: Caudal de alimentación (m<sup>3</sup>/s).

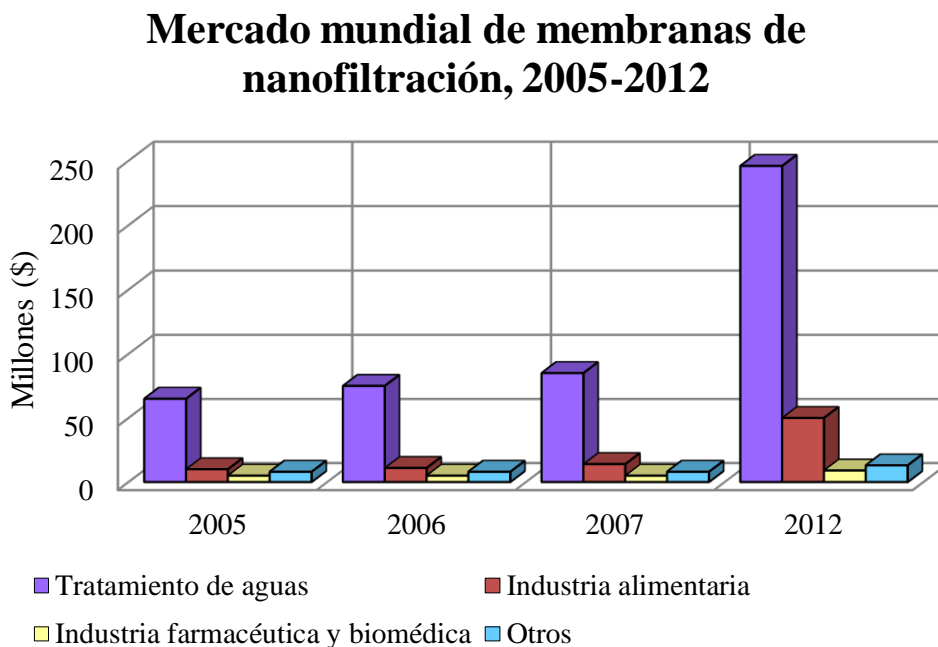
Si: Sección interior de la membrana (m<sup>2</sup>).

Al aumentar la temperatura se incrementa la permeabilidad de la membrana. La temperatura de la disolución de aporte afecta la viscosidad y la difusividad de la disolución que atraviesa la membrana y su vez provoca variaciones en las dimensiones del poro de la misma [11].

Con respecto a la concentración, cuanto mayor es ésta en la corriente de alimentación, menor será el flujo de permeado. Existe una relación positiva entre la cantidad de solutos y la formación de depósitos sobre la superficie de la membrana, debido a la formación de la capa de gel y a la concentración de polarización, que producen el ensuciamiento de la membrana. Estos fenómenos contribuyen a aumentar la resistencia al transporte del fluido a través de la misma [8].

## 2.4. NANOFILTRACIÓN.

La nanofiltración es una tecnología cuyo uso ha aumentado de forma importante en los últimos años.



**Figura 3. Mercado mundial de membranas de nanofiltración en los últimos años [15].**

Como se muestra en la figura 3, el uso de membranas de nanofiltración se ha incrementado rápidamente en el tratamiento de aguas, en la industria alimentaria, farmacéutica, química, petroquímica, biotecnológica y en la desalinización [12], donde se desarrollan constantemente nuevas aplicaciones que requieren de iniciativa y del entendimiento básico de las tecnologías de membranas.

Esta tecnología posee dos propiedades distintivas:

- El tamaño de corte de estas membranas o MWCO es de aproximadamente 300-500 g/mol.
- Las membranas de nanofiltración tienen carga eléctrica neta en la superficie de los poros, dependiendo del pH y de las especies que se hayan absorbido. Debido a que el tamaño de los poros es menos de un orden de magnitud más grande que el tamaño de los iones, la interacción de carga juega un papel dominante. Este efecto puede usarse para separar iones con distinta carga eléctrica [7].

La nanofiltración se presenta como una técnica atractiva, ya que permite la eliminación de iones multivalentes sin aditivos químicos, la separación continua y el tratamiento de grandes caudales de agua de alimentación. Los mecanismos de separación en nanofiltración implican la exclusión de tamaño, así como Donnan y efectos dieléctricos, los cuales permiten que solutos cargados mucho más pequeños que los poros de la membrana sean rechazados junto con solutos no cargados más grandes [16]. En comparación con la ósmosis inversa, la nanofiltración requiere una presión más baja, mientras que da un flujo más alto sin reducir mucho la calidad de permeado [5], lo que se traduce en un gran ahorro energético.

A continuación, en la tabla 3 se presentan las ventajas de la tecnología de nanofiltración:

***Tabla 3. Ventajas de nanofiltración.***

VENTAJAS DE NANOFILTRACIÓN
Permiten el paso de sales monovalentes, pero rechazan las divalentes.
Eliminación de microcontaminantes y microorganismos.
Eliminación de contaminantes emergentes (disruptores endocrinos, fármacos, etc).
Eliminación de metales pesados.
Eliminación de pesticidas.
Eliminación de materia orgánica y Trihalometanos.
Ablandamiento del agua potable.
Trabaja a menor presión que la osmosis inversa.

Se han publicado varios estudios que han utilizado membranas poliméricas de nanofiltración exitosamente, como herramientas para la eliminación de metales pesados. La mayoría de membranas comerciales de nanofiltración son poliméricas, compuestas por una fina película creada de polímeros sintéticos que contienen grupos cargados que pueden hacer efectiva la separación de metales pesados disueltos en agua [12]. Es sabido, que a pH de alimentación menores que el punto isoelectrico de la membrana de nanofiltración el rechazo de metales es mayor [12], por lo general las membranas poliméricas son sensibles a pH extremos, lo que limita su aplicación en el campo de la eliminación de metales pesados.



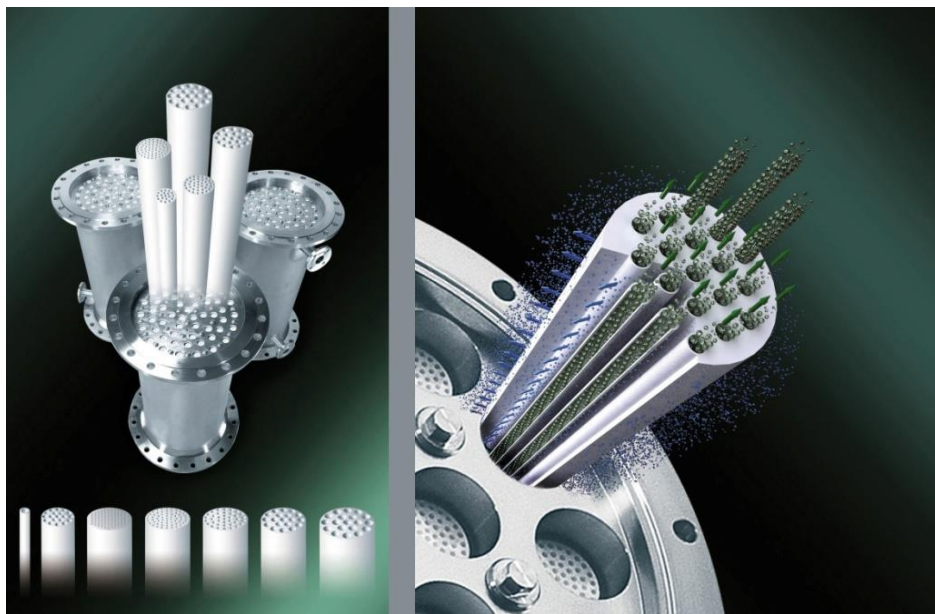
## 2.5. MEMBRANAS CERÁMICAS.

Aunque actualmente, el comercio mundial de membranas se encuentra liderado por las de naturaleza poliméricas, se está realizando un gran esfuerzo en el desarrollo de las membranas inorgánicas, con el fin de solventar los problemas que presentan las poliméricas en algunas condiciones de trabajo.

El uso de materiales inorgánicos es relativamente nuevo, pero está expandiéndose rápidamente con un amplio rango de aplicaciones potenciales. Gran parte del interés que existe en las membranas inorgánicas se debe a las ventajas que estos materiales ofrecen sobre los poliméricos. Entre ellas, se pueden mencionar: una alta resistencia a muchas especies químicas, incluyendo productos corrosivos u oxidantes, una gran tolerancia a un amplio rango de pH y temperaturas, así como una alta resistencia mecánica a la presión. Un aspecto especialmente importante es la posibilidad de esterilización repetida, lo cual hace a las membranas inorgánicas muy interesantes para el tratamiento de aguas residuales de origen industrial.

Como se ha mencionado anteriormente, se pueden distinguir tres tipos diferentes de membranas inorgánicas: metálicas, de vidrio y cerámicas. Este estudio se centra en las membranas cerámicas, que son las membranas inorgánicas más desarrolladas y utilizadas. Una membrana cerámica se puede definir como un material policristalino consolidado, basado en compuestos de elementos de los grupos III a VI, donde la estructura, la porosidad y el tamaño de poros están directamente determinados por el método utilizado para transformarlas [17]. Los procesos capilares, fenómenos de adsorción y la carga superficial de estas membranas juegan un papel importante en las retenciones y separaciones.

De todas las características que presentan las membranas cerámicas de procesos de separación por nanofiltración, la más importante es la estabilidad química, térmica y mecánica en comparación con las membranas orgánicas, lo que hace posible operar en ocasiones a altas temperaturas (hasta 500 °C) y con valores extremos de pH (pH 1-14). Las membranas se pueden limpiar con productos químicos agresivos, disolventes orgánicos o con vapor de agua caliente. Ello hace posible una limpieza severa y eficaz, alargando la vida operativa de las membranas [18].



***Figura 4. Membranas cerámicas de nanofiltración [19].***

Las membranas cerámicas reúnen potencialmente las características adecuadas para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

### 3. MATERIAL Y MÉTODOS

A continuación, se presenta una descripción detallada de la metodología experimental empleada en la realización de esta tesis, así como la membrana, instalaciones experimentales, reactivos y técnicas analíticas usadas para llevar a cabo esta investigación. Igualmente se presenta la metodología aplicada en cada procedimiento y los procedimientos de cálculo que se han utilizado.

#### 3.1. MATERIALES Y EQUIPOS.

En este apartado se realiza una descripción de los materiales y equipos empleados para el tratamiento de aguas con metales pesados en disolución.

##### 3.1.1. Membrana.

Para la ejecución de este estudio se utilizó una membrana cerámica de nanofiltración, se trata de una membrana tubular experimental y no comercial que se denomina (CT 163). Este prototipo es novedoso debido a la alta superficie que presenta con respecto a las actuales membranas comerciales cerámicas de nanofiltración, unas 5 veces superior.

A continuación se presentan las propiedades de la membrana estudiada:

***Tabla 4. Propiedades de la membrana cerámica CT 163.***

Tamaño del poro	0,9 nm
Retención en solución acuosa	450 D
Área de filtración	1,3 m <sup>2</sup>
Número de canales	163
Longitud	1,2 m
Sección interior de la membrana	620 mm <sup>2</sup>
Caudal de permeado	200 l/h·m <sup>2</sup>

Estas membranas se caracterizan por presentar: alta resistencia térmica y baja tendencia al ensuciamiento. El rango de pH al que se pueden someter sin dañarlas está entre 0 y 14, lo que demuestra su gran estabilidad a soluciones agresivas.

Las condiciones de trabajo en los ensayos se ajustaron a las condiciones óptimas de operación marcadas por el fabricante de la membrana.

### **3.1.2. Descripción de la planta piloto.**

Para la realización de la parte experimental de este trabajo se utilizó una planta piloto de nanofiltración, ubicada en el Centro Andaluz de Ciencias y Tecnologías Marinas (CACYTMAR), en el Campus Universitario de Puerto Real. Esta planta piloto es una desaladora empleada en embarcaciones (Marinco Junior 100), a la que se le han realizado una serie de modificaciones para su uso en ensayos de laboratorio. La planta posee un módulo de acero inoxidable que contiene la membrana cerámica de nanofiltración.

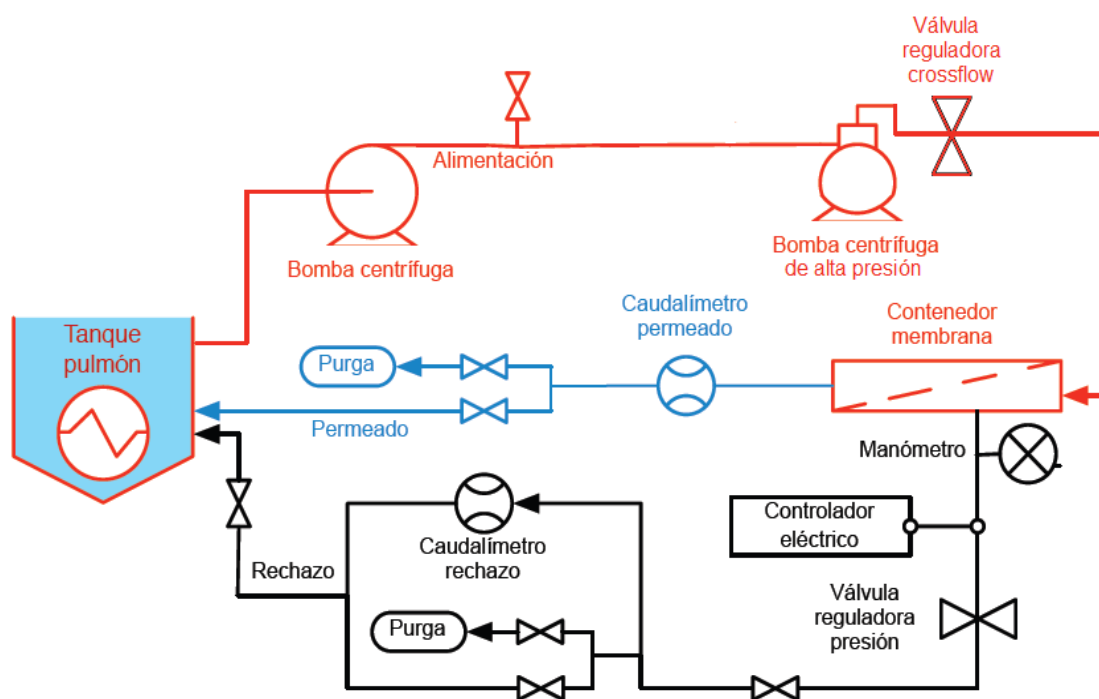


***Figura 5. Fotografías del módulo de la membrana cerámica.***

La planta piloto se compone de un tanque pulmón de fibra de vidrio con agitación. Para hacer circular la disolución a través de todo el circuito, se utilizan dos bombas centrífugas, una que suministra el caudal necesario y la otra que proporciona las presiones de trabajo requeridas. De esta manera, se envía la alimentación hasta el contenedor de membrana. Del contenedor se obtienen dos corrientes: permeado y rechazo respectivamente, las cuales son recirculadas de nuevo al tanque de

alimentación, para evitar vertidos innecesarios. Todas las disoluciones que contenían metales pesados fueron gestionadas como residuos peligrosos a través del Servicio de Prevención de la UCA.

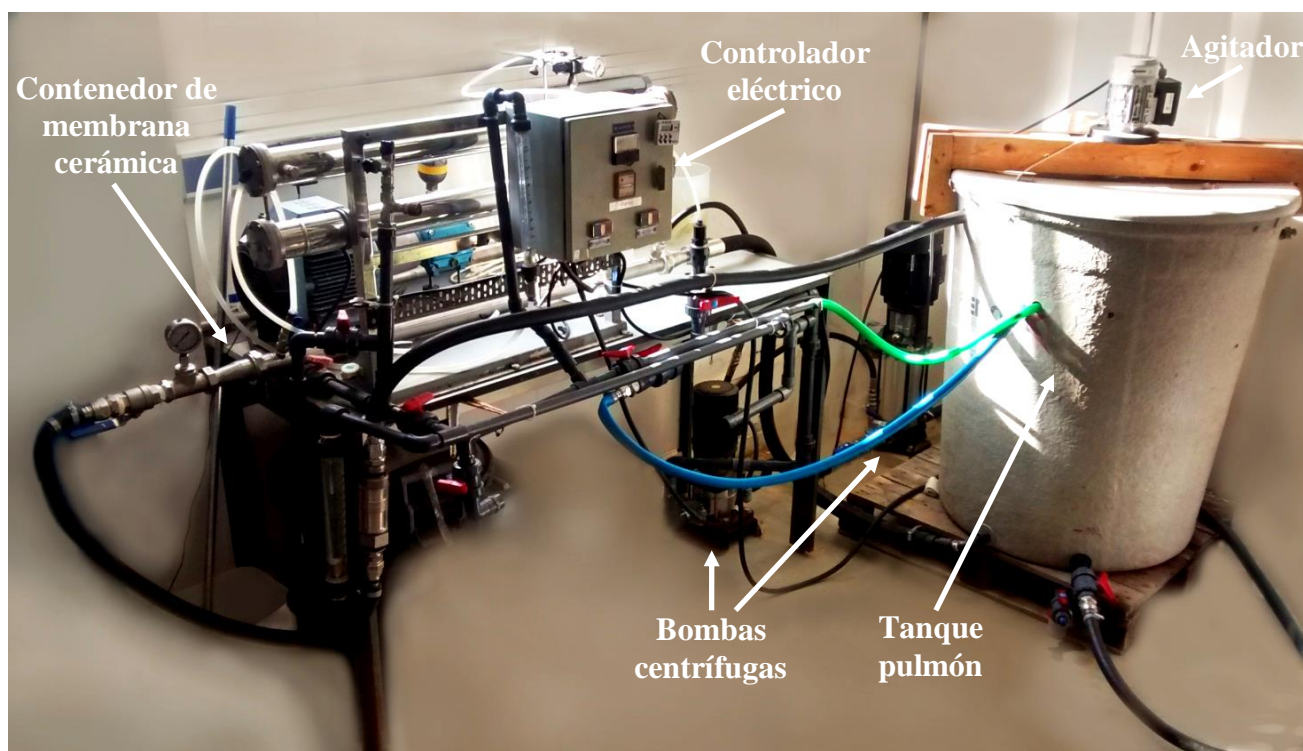
En la línea de alimentación, a la salida de la segunda bomba centrífuga existe una válvula que permite regular la velocidad de flujo tangencial (CFV) de operación, permitiendo ajustar la velocidad establecida en el ensayo. La tubería de salida de la corriente de rechazo también cuenta con un manómetro y válvula que permiten conocer y regular las presiones durante las pruebas.



**Figura 6. Esquema del proceso de la planta piloto de nanofiltración.**

La impulsión del flujo se realiza mediante la combinación de dos equipos de bombeo. Inicialmente, una bomba centrífuga, Gefico GED-AD-152-4-1, suministra el caudal de agua suficiente en la línea de alimentación – rechazo, con una presión máxima de 2 bares. A continuación otra bomba centrífuga de acero inoxidable Grundfoss CR 5, se encarga de elevar la presión del flujo hasta los bares establecidos para la ejecución de los ensayos.

Los caudalímetros instalados en las líneas de rechazo y permeado, permiten el seguimiento de la producción de permeado. Ocasionalmente, es necesario determinar los flujos de permeado y rechazo manualmente, midiendo el volumen recogido a lo largo de un tiempo (aforo).



*Figura 7. Fotografía de la planta piloto empleada en la realización de los ensayos.*

Para mantener la temperatura durante los ensayos, se usan enfriadores que disipan el calor acumulado durante el trabajo en circuito cerrado y mantiene la temperatura ( $T^a$ ) estable.

### 3.1.3. Reactivos.

A continuación se describen los reactivos químicos empleados. Para la realización de los correspondientes ensayos, se utilizaron como corriente de alimentación al sistema diversas disoluciones de metales pesados.

El valor de pH deseado se ajustó añadiendo ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 60% de AnalaR NORMAPUR (PM: 63,01).

Las disoluciones de los distintos metales se prepararon añadiendo las concentraciones deseadas de los siguientes reactivos químicos expuestos en la tabla 5, donde se recogen algunas especificaciones comerciales.

**Tabla 5. Metales usados en el estudio del rechazo de la membrana de nanofiltración.**

REACTIVO	FÓRMULA	PM (g/mol)	CASA COMERCIAL
Sulfato de calcio dihidratado	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	172,17	Sigma-Aldrich
Sulfato de magnesio heptahidratado	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	246,48	Panreac
Sulfato de aluminio octadecahidratado	$\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	666,43	Sigma-Aldrich
Sulfato de manganeso (II) monohidratado	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	169,01	Panreac
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278,02	Panreac
Sulfato de níquel (II) hexahidratado	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	262,85	Sigma-Aldrich
Sulfato de cobalto (II) heptahidratado	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	281,1	Sigma-Aldrich
Sulfato de cobre (II)	$\text{CuSO}_4$	159,6	Panreac
Sulfato de zinc heptahidratado	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287,54	Panreac
Sulfato de cadmio octohidratado	$\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	769,5	AnalaR NORMAPUR
Sulfato de plomo (II)	$\text{PbSO}_4$	303,3	Sigma-Aldrich
Trióxido de arsénico	$\text{As}_2\text{O}_3$	197,84	Sigma-Aldrich



## **3.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS.**

En la parte experimental del presente trabajo se emplearon un conjunto de técnicas. Estas están relacionadas con el seguimiento de las principales variables de control de planta: pH, temperatura y conductividad. El resto de las técnicas analíticas a utilizar, tienen como objetivo identificar y cuantificar el contenido total de metales y sulfato.

### **3.2.1.1. Determinación potenciométrica del pH.**

Se realizó un seguimiento del pH durante la operación en planta para asegurar su estabilidad en torno a los valores determinados para los ensayos.

Se controló con papel indicador de pH en tiras, de marca Scharlau.

### **3.2.1.2. Determinación de la conductividad.**

La medida de la conductividad es un parámetro fundamental para la evaluación del rendimiento de la unidad de nanofiltración durante los experimentos, ya que permite conocer el factor de rechazo de sales de las membranas. Por ello, se realizó un seguimiento de la conductividad de los flujos de alimentación y permeado, con medidas periódicas a los 10 y 20 minutos desde el inicio, en todos los experimentos.

La conductividad se determinó con un conductímetro portátil XS, de marca Eutech.

### **3.2.1.3. Determinación de la temperatura.**

Se realizó un seguimiento de la temperatura durante la operación en planta para asegurar su estabilidad en torno a los valores indicados para los ensayos. Esta fue controlada mediante el uso de enfriadores. Es útil referir el flujo de permeado o el rechazo de la membrana a la temperatura de trabajo.

La temperatura se midió con el termopar que posee el conductímetro utilizado para determinar la conductividad.



#### **3.2.2.4. Determinación de metales por espectroscopía de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS).**

El análisis elemental de la concentración de metales en las muestras tomadas en la solución de alimentación, permeado y rechazo, se lleva a cabo por espectroscopía de masas con plasma acoplado por inducción, que nos permitirá evaluar la eficiencia del rechazo del metal estudiado, en las distintas condiciones de operación planteadas.

La espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción es una técnica de análisis inorgánico capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. También se puede decir que es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. Su principal característica es que posee unos límites de detección para la mayoría de los elementos que la hace ideal para el análisis de elementos traza [20].

Las técnicas que emplean plasmas acoplados por inducción, pueden realizar una rápida y multielemental determinación en las muestras. Esta técnica combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental. Por un lado, obtiene una matriz con menos interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de argón y por otro lado, presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas [20].

El espectrómetro (ICP-MS) utilizado, es el modelo Series X-7 de la casa Thermo Elemental (Reino Unido). La concentración de los elementos metálicos analizados se expreso como el valor medio de tres replicas  $\pm$  su desviación estándar.

#### **3.2.2.5. Determinación del sulfato por cromatografía iónica.**

Para el análisis del contenido de sulfato, se precedió a la toma de las muestras en las soluciones de alimentación, rechazo y permeado, que fueron estudiadas posteriormente por cromatografía iónica. Es un método eficaz para la separación y determinación de iones, basado en el uso de resinas de intercambio iónico. La detección y cuantificación de cationes y aniones presentes en las muestras se realizó utilizando un cromatógrafo

iónico HP-Metrohm, 850 ProflC AnCat- MCS. Está equipado con un detector de conductividad y una supresión química. Las muestras fueron analizadas con un bucle de inyección de 20 µL. Para determinar los aniones se utilizó una columna Metrosep ASUPP5 (250 mm), con un caudal de 0,7 ml / min y con carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3,6 mM) como disolvente. Para determinar los cationes se utilizó una columna C4 Metrosep (250 mm), con un caudal de 0,9 ml / min y con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  3,5 mM) como disolvente.

### **3.3. METODOLOGÍA.**

A continuación se describen el procedimiento experimental, técnicas de análisis empleadas y las variables operacionales.

#### **3.3.1. Procedimiento para la realización de los ensayos.**

Se realizaron ensayos con diferentes metales: calcio, magnesio, aluminio, manganeso, hierro, níquel, cobalto, cobre, zinc, cadmio, plomo, arsénico y con mezclas de todos ellos en conjunto, donde se estudió el rechazo y los valores de las distintas variables de operación para cada uno. Las concentraciones de metales empleadas fueron 2, 10 y 100 mg/l. También se estudió la influencia de la velocidad de flujo tangencial, realizando ensayos con una velocidad máxima de flujo y otros a menor velocidad, oscilando entre 2,2 y 0,3 m/s.

Las distintas disoluciones se hicieron circular en circuito cerrado, a través de la superficie de la membrana y manteniendo constantes las condiciones de operación durante un tiempo determinado, para no producir variaciones en las condiciones hidrodinámicas del sistema.

A continuación se describen los distintos pasos realizados para la ejecución de los ensayos:

**Tabla 6. Variables operacionales establecidas.**

Presión de operación (bar)	5		
pH de alimentación	2,0		
Temperatura (°C)	25 ± 2		
Velocidad tangencial o Cross-Flow Velocity (m/s)	2,2 - 0,3		
Concentración de metal (mg/l)	2	10	100
Volumen de alimentación (l)	40		

Se toma la cantidad necesaria del metal a estudiar, para tener en la alimentación una concentración de metal de 2, 10 o 100 mg/l, dependiendo del ensayo que se vaya a realizar. Este es añadido a un matraz de un litro, que es introducido en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos, para favorecer su disolución. Posteriormente, se añade a una jarra medidora de 5 litros de agua.

Se añaden al depósito de alimentación 35 litros de agua potable. Después se agregarán los 5 litros del metal en disolución, sumando un total de 40 litros, que es lo establecido para la realización de los ensayos.

Se enciende la planta, iniciando el funcionamiento de ambas bombas centrífugas.

Se ajusta la presión a 5 bares, con la válvula de rechazo.

Se ajusta el pH con ácido nítrico, a pH 2,0. Es necesario asegurarse que el pH se mantiene a 2,0 en el tanque de alimentación, permeado y rechazo. A medida que se realiza el ensayo puede que el pH tienda a subir, por lo tanto es necesario ir ajustándolo a lo largo de su duración añadiendo más ácido.

Es necesario mantener la temperatura del tanque de alimentación constante a 25 C°. El aumento de la misma es controlado mediante el uso de enfriadores.

El primer ensayo siempre se realiza a una velocidad tangencial máxima de 2,2 m/s. Por lo que no será necesario manipular la válvula reguladora de velocidad tangencial situada en el caudal de entrada.

Una vez que se añade el metal diluido al tanque de alimentación, comienza el ensayo, la duración de este será de 20 minutos. Es entonces cuando se miden los parámetros analíticos, se controlan las variables de interés y se realizan la toma de muestras, ya que se garantiza el estado estacionario del sistema.

Al comenzar el ensayo se mide mediante aforo el caudal de rechazo ( $Q_R$ ), caudal de permeado ( $Q_P$ ) y temperatura de alimentación ( $T^a$ ). A los 10 minutos de ensayo se mide el caudal de rechazo ( $Q_R$ ), caudal de permeado ( $Q_P$ ), conductividad permeado ( $\Omega_P$ ) conductividad alimentación ( $\Omega_A$ ) y temperatura de alimentación ( $T^a$ ). A los 20 minutos se vuelve a medir el caudal de rechazo ( $Q_R$ ), caudal de permeado ( $Q_P$ ), conductividad permeado ( $\Omega_P$ ) conductividad alimentación ( $\Omega_A$ ), temperatura de alimentación ( $T^a$ ) y se realizan las tomas de muestras por triplicado en las salidas de permeado, alimentación y rechazo. Las muestras son recogidas en recipientes de polietileno y conservadas en el frigorífico a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Una vez recogidas las muestras del primer ensayo, se mantiene la planta en funcionamiento para dar comienzo al segundo ensayo.

En este caso, es necesario ajustar la velocidad tangencial a  $0,3\text{ m/s}$  de forma experimental, siendo necesario restablecer el caudal de alimentación ( $Q_A$ ), calculado con la ecuación 2.1. Para ello es necesario ir cerrando la válvula reguladora de velocidad tangencial progresivamente, a la vez que se controla la llave de presión que debe estar siempre ajustada a 5 bares.

Una vez establecida la velocidad tangencial a  $0,3\text{ m/s}$ , comienza el segundo ensayo, con una duración de 20 minutos. Donde se sigue la misma metodología de control y muestreo, explicada anteriormente para el primer ensayo.

Una vez terminado el ensayo y apagada la planta. Las disoluciones de metales pesados no serán desechadas al desagüe, como ya se ha descrito anteriormente serán gestionadas como residuos peligrosos por la unidad de Prevención de la UCA, de acuerdo con la normativa vigente de residuos.

### 3.3.2. Control de variables de operación.

#### 3.3.2.1. Flujo.

El flujo de agua pura a ciertas presiones puede ser definido como:

$$Jv = \frac{Q}{A} \quad (3.1)$$

Donde:

Jv: Flujo de permeado (l/m<sup>2</sup>h).

Q: Caudal de permeado (l/h).

A: Área de la membrana (m<sup>2</sup>).

Una vez calculado el caudal de permeado, se divide por el área de la membrana, donde se obtiene el valor del flujo de permeado.

#### 3.3.2.2. Rechazo.

El rechazo de una membrana se expresa generalmente como la fracción de soluto que pasa a través de la membrana. Relaciona la concentración del soluto en el permeado respecto a la concentración de dicho soluto en el alimento:

$$R = 1 - \frac{Cp}{Cf} \quad (3.2)$$

Donde:

R: Rechazo.

Cp: Concentración de soluto en el permeado (mg/l).

Cf: Concentración de soluto en el alimento (mg/l).

Mediante la medición de la concentración de soluto en la solución de alimentación ( $C_f$ ) y también en la solución de permeado ( $C_p$ ), los rechazos observados se calculan a partir de los datos de rechazo de la siguiente forma:

$$Ro = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (3.3)$$

Donde:

Ro: Rechazo observado (%).

Cp: Concentración de soluto en el permeado (mg/l).

Cf: Concentración de soluto en el alimento (mg/l).

#### ***3.3.2.3. Numero de Reynolds.***

El número de Reynolds (Re) es un parámetro adimensional cuyo valor indica si el flujo sigue un modelo laminar, de transición o turbulento. Este depende de la velocidad del fluido en un canal hidráulico cuyo diámetro, en nuestro caso, es el de la membrana tubular, y de la densidad y viscosidad dinámica [21].

$$Re = \left(\frac{u * \rho * dh}{\mu}\right) \quad (3.4)$$

Donde:

Re: Numero de Reynolds (adimensional).

u: Velocidad del fluido (m/s).

$\rho$ : Densidad de la solución acuosa (kg/m<sup>3</sup>).

dh: Diámetro tubular de la membrana (m).

$\mu$ : Viscosidad de la solución acuosa (Pa·s).

#### ***3.3.2.4. Ajuste de la presión de operación.***

Se ajustó la presión de operación establecida en los ensayos. Activando la válvula de rechazo.

#### ***3.2.2.5. Ajuste de la velocidad tangencial de operación.***

Se ajustó la velocidad tangencial establecida para cada ensayo, calculándola a partir de los caudales medidos experimentalmente de rechazo y permeado, en relación al área que presenta la membrana cerámica.

#### ***3.3.2.6. Seguimiento de los caudales de alimentación, rechazo y permeado.***

La producción del permeado deberá ser el principal parámetro de control seguido durante los ensayos, ya que la evolución del caudal del permeado permite visualizar el efecto de los procesos sobre la permeabilidad de las membranas. Para ello, se midieron los caudales de alimentación, rechazo y permeado de forma periódica, al comienzo del ensayo y a los 10 y 20 minutos en todos los experimentos realizados. Las medidas de caudal se realizaron mediante aforo. Las muestras de permeado fueron recogidas en una probeta de 25 ml midiendo el tiempo que tarda en llenarse, o en jarras medidoras de 5 l en el caso del rechazo. Para cada medida se realizaron dos o tres réplicas con el fin de garantizar la precisión de la medida.

### **3.3.3. Limpieza de las membranas.**

Durante los procesos de filtración el ensuciamiento de la membrana es un fenómeno inevitable, por lo que es necesario realizar una limpieza de éstas después de cada ensayo. El método de limpieza utilizado es una secuencia de agua a pH natural - agua a pH 2,0 con ácido nítrico - agua a pH natural. Esta distribución de disoluciones de limpieza ha demostrado recuperaciones de flujo totales.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En el presente apartado se exponen los resultados experimentales obtenidos en los diferentes ensayos realizados, así como la discusión de los aspectos más relevantes de los mismos.

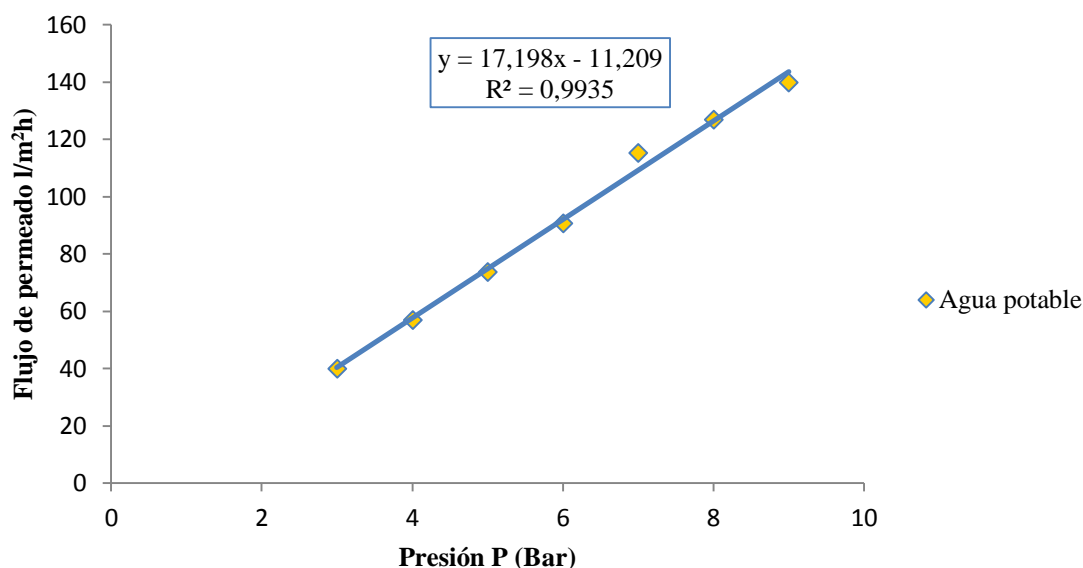
El rendimiento de los procesos de membrana depende fundamentalmente del caudal de permeado de producción y de la capacidad de rechazo de la membrana. Cuando se estudian los rendimientos de las membranas, es preciso tener claras dos ideas relacionadas entre sí: velocidad del proceso, directamente relacionada con el flujo de permeado a través de la membrana y los niveles de recuperación alcanzados según los valores de rechazo y permeado, respectivamente. Ambos parámetros dependen de las propiedades de la membrana y de las variables de operación [11]. Desde el punto de vista del tratamiento de aguas y la recuperación de metales pesados, para su posterior reutilización, es importante estudiar en qué medida los metales pesados pueden concentrarse y al mismo tiempo obtener un permeado con una baja concentración que permita su posterior vertido.

Este trabajo se centra en el estudio del flujo de permeado y rechazo obtenido en el tratamiento de 12 metales y mezclas de los mismos, mediante la membrana cerámica de nanofiltración (CT 163), ante distintas condiciones de operación ensayadas, permitiendo investigar la transferencia de solutos y las propiedades de separación de la membrana, y también seleccionar los parámetros óptimos de operación.

### **4.1. EVALUACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE LA MEMBRANA.**

En primer lugar se determinó la permeabilidad de la membrana cerámica, mediante la determinación del flujo de permeado ( $J_v$ ) en función de la presión aplicada ( $P$ ). Se realizó con agua potable y se determinó la permeabilidad hidráulica que se muestra en la figura 8.





**Figura 8.** Flujo de permeado del agua potable en función de la presión aplicada.

La membrana cerámica de nanofiltración (CT 163), presenta una permeabilidad de 17,2 l/h·m²·bar.

## 4.2. ESTUDIO CON METALES INDIVIDUALES.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el tratamiento de distintos iones metálicos, de forma individual, por la membrana cerámica de nanofiltración CT 163.

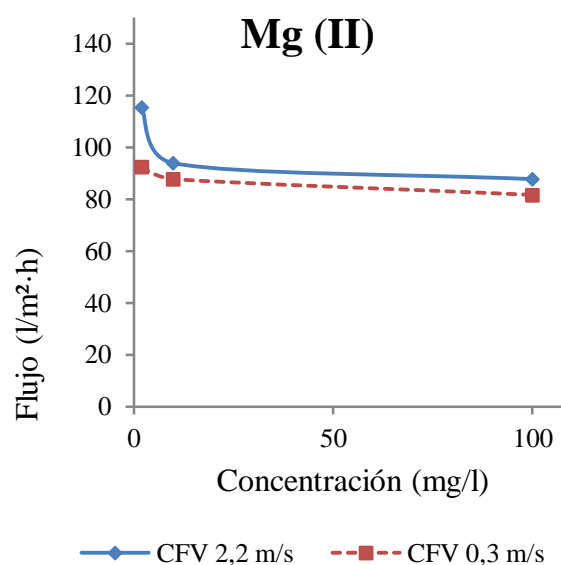
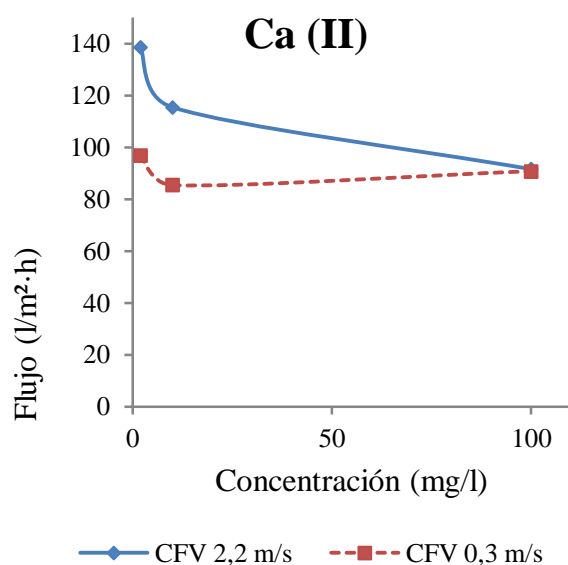
Los iones metálicos estudiados son el calcio (II), magnesio (II), aluminio (III), manganeso (II), hierro (II), níquel (II), cobalto (II), cobre (II), zinc (II), cadmio (II), plomo (II) y arsénico (III). Los experimentos se llevaron a cabo a distintas concentraciones de alimentación, realizándose distintos ensayos a concentraciones de 2 10 y 100 mg/l de ión metal, para cada uno de los anteriormente mencionados. Igualmente, se operó a distintas velocidades tangenciales 0,3 y 2,2 m/s, a una presión de operación de 5 bares, a pH 2,0 de alimentación y a una temperatura de  $25^{\circ} \pm 2$ , como fue establecido y especificado en el apartado anterior. Las soluciones de metales fueron preparadas con agua potable, con el fin de simular condiciones de trabajo más reales.

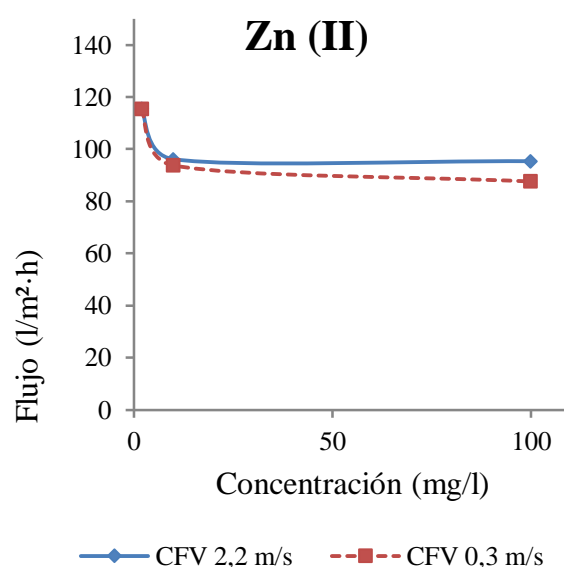
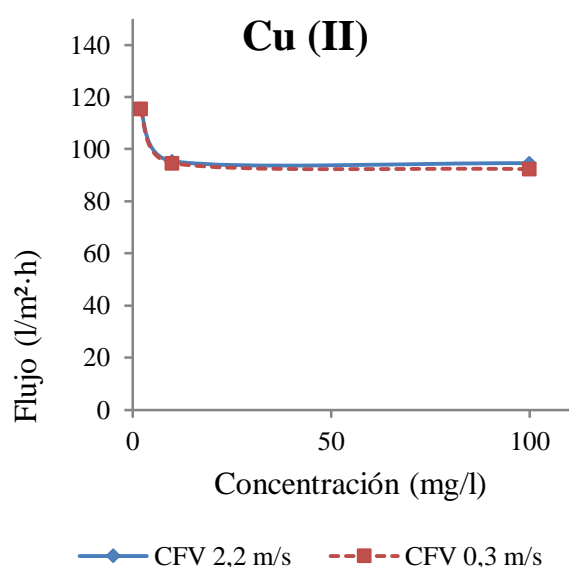
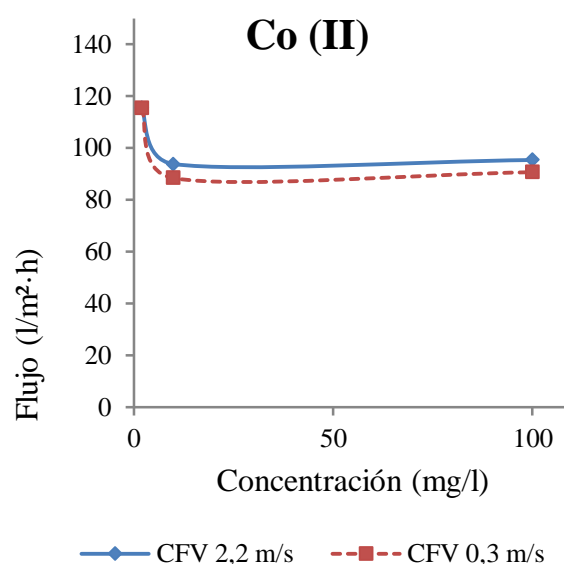
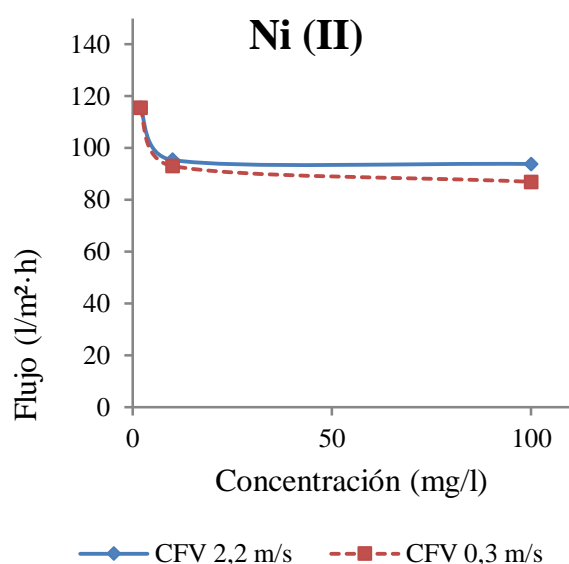
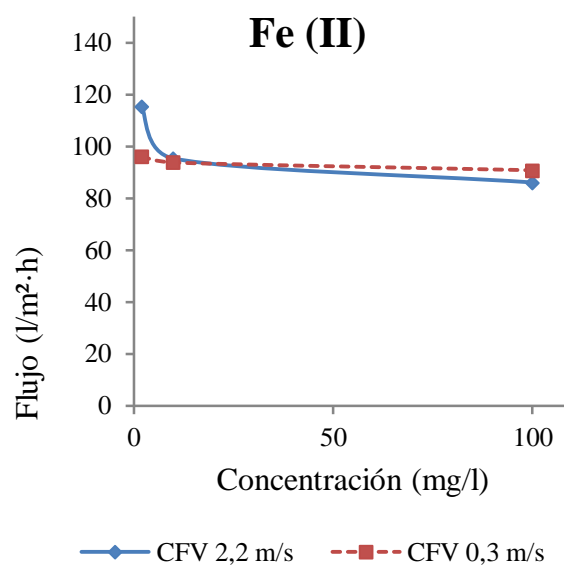
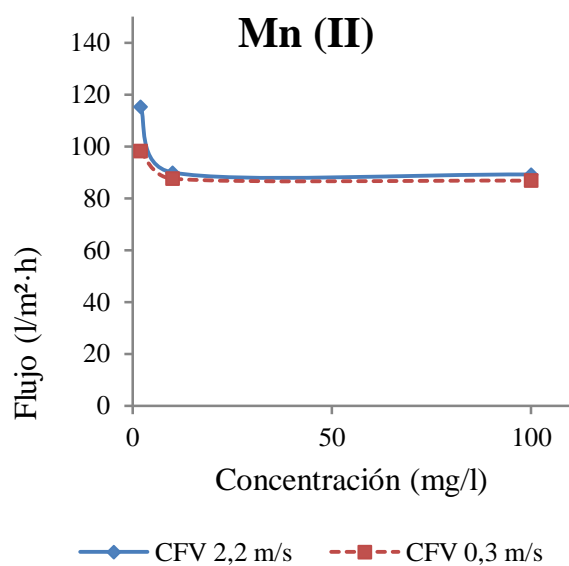
Seguidamente, se estudia el efecto de la concentración inicial de alimentación y la velocidad de flujo tangencial (CFV), sobre el flujo de permeado y el rechazo de metales a su paso por la membrana.

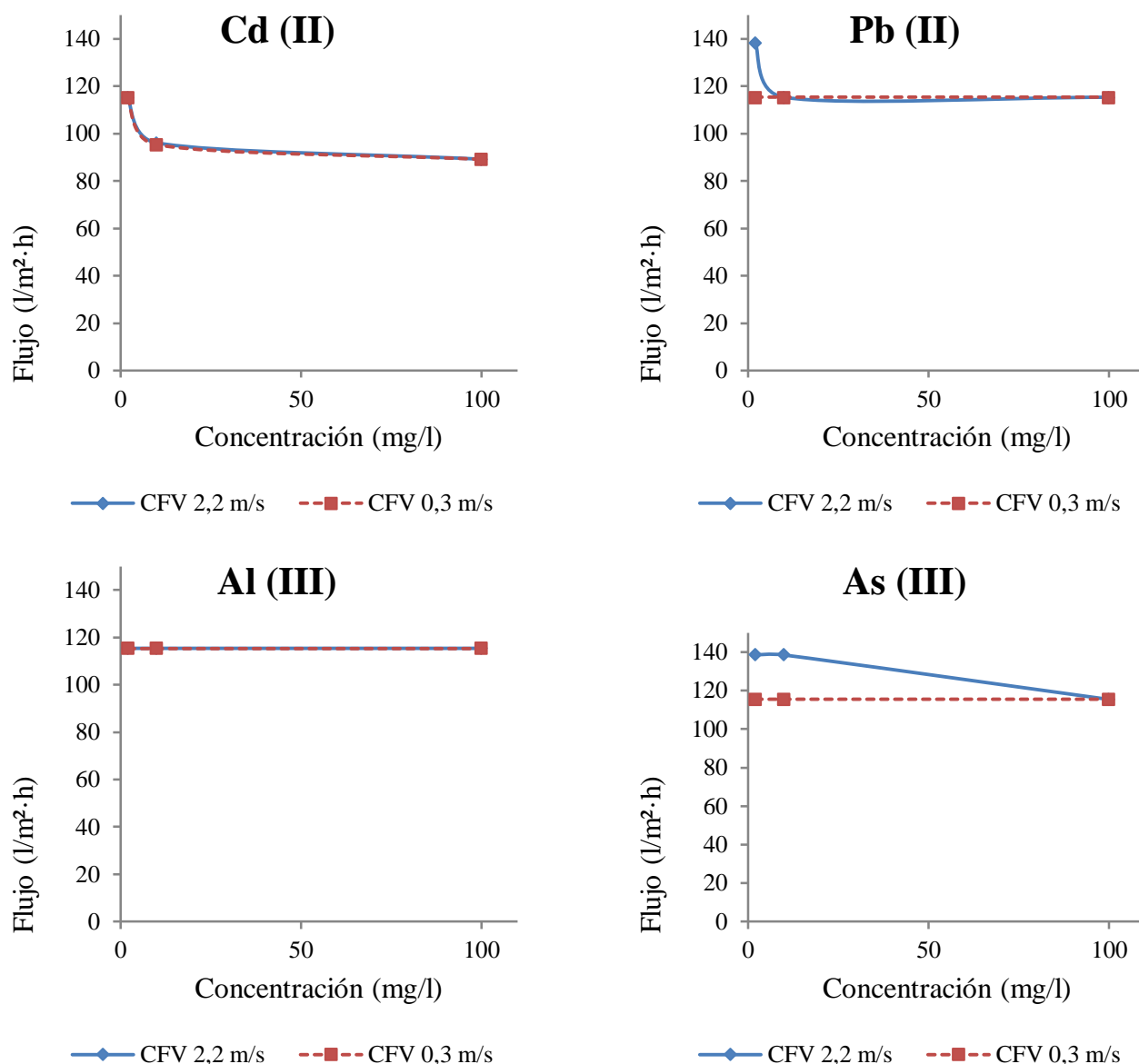
#### 4.2.1. Flujo de permeado.

Unos de los aspectos más importantes de los procesos de membrana es el caudal de permeado de producción; cuanto mayor sea el volumen de agua que se produce por unidad de tiempo, menor será el área de membrana necesaria para suministrar el caudal que se persigue y por tanto mayor será el flujo a través de la misma.

Las siguientes figuras, presentan el efecto de la concentración de ión metal de 2, 10 y 100 mg/l, sobre el flujo de permeado, aplicando distintas velocidades tangenciales 2,2 y 0,3 m/s.







**Figura 9. Efecto de la concentración de alimentación de los iones calcio, magnesio, manganeso, hierro, níquel, cobalto, cobre, zinc, cadmio, plomo, aluminio y arsénico sobre el flujo de permeado a distintas velocidades tangenciales.**

Los metales calcio (II), magnesio (II), y manganeso (II) presentan un mayor flujo de permeado a velocidad tangencial alta en las distintas concentraciones estudiadas, en comparación con los resultados obtenidos a velocidad tangencial baja.

Los metales pesados níquel (II), cobalto (II), cobre (II) y zinc (II) presentan el mismo flujo de permeado a distintas velocidades tangenciales a concentraciones bajas de 2  $\text{mg/l}$ , para mayores concentraciones los flujos de permeado son mayores a velocidad tangencial alta.

El aluminio (III), plomo (II) y cadmio (II) presentan el mismo flujo de permeado para velocidades tangenciales altas y bajas, en el caso del aluminio el flujo se mantiene constante a distintas concentraciones, donde no se produce ningún fenómeno que haga disminuir el flujo.

El hierro (II) presenta flujos mayores a velocidad tangencial alta para concentraciones de 2 y 10 mg/l, a concentración alta de 100 mg/l el flujo es mayor a velocidad tangencial baja 0,3m/s, siendo el único metal que presenta este comportamiento

El arsénico (III) presenta mayores flujos a velocidad tangencial alta en concentraciones de 2 y 10 mg/l y el mismo flujo a distintas velocidades para la concentración de 100 mg/l. En este caso específico, a altas concentraciones parece que la velocidad tangencial no influye en términos de flujo.

#### *4.2.1.1. Influencia de la concentración de alimentación en el flujo de permeado.*

Se observó de forma general, en los distintos metales, que el flujo de permeado disminuye a medida que aumenta la concentración de los mismos. La explicación de este suceso podría ser por la disminución del tamaño de los poros efectivos en la adsorción o deposición del soluto en la superficie de la membrana [12].

El incremento de la diferencia de concentración entre los dos lados de la membrana y posterior aumento de la presión osmótica que se opone al flujo de permeado [22, 23, 24].

Todos los metales estudiados presentan mayores flujos de permeado a menores concentraciones de metales de alimentación, a excepción del aluminio (III) que mantiene el flujo constante a distintas concentraciones y el plomo (II) que los mantiene constantes a velocidad tangencial baja. Por lo tanto, se aprecia que el flujo de permeado frente a la concentración tiene una dependencia lineal con una pendiente ligeramente negativa. Este mismo comportamiento se observó en otros estudios [12, 22, 23, 24]. Este resultado se produce por el efecto de la polarización por concentración, que es más pronunciado a altas concentraciones de alimentación [24].

#### ***4.2.1.2. Influencia de la velocidad tangencial (CFV) en el flujo de permeado.***

Se han desarrollado diversas teorías que explican las causas y la dinámica de la pérdida de caudal de las membranas, entre las más aceptadas se encuentra la concentración por polarización. Se le considera como un fenómeno reversible, que puede ser controlado por medio de ajustes en la velocidad del fluido, a diferencia de los fenómenos de ensuciamiento irreversibles [11].

Con el fin de estudiar y comparar los efectos de la concentración por polarización, en esta investigación, se ajustó la velocidad tangencial de flujo a un valor relativamente bajo (0,3 m/s) y otro alto (2,2 m/s), que permitió investigar la influencia de la velocidad de flujo tangencial.

Por lo general, en la figura 9, se asocia valores altos de velocidad tangencial (2,2 m/s) con mayores flujos de permeado en comparación con los obtenidos para velocidad tangencial baja (0,3m/s) para los distintos metales estudiados.

Se investigó el régimen de flujo en la interfase membrana-fluido, mediante el cálculo del número de Reynolds. Las variaciones de las propiedades que presentan las distintas soluciones (densidad y viscosidad) fueron desestimadas por ser prácticamente iguales, considerando las del agua y un diámetro interno tubular de 0,003 m, correspondiente al diámetro de uno de los 163 canales de la membrana de nanofiltración CT 163. Los resultados obtenidos, para la velocidad tangencial de 0,3 m/s corresponden a 898,20, determinado como flujo laminar, a diferencia de la velocidad tangencial 2,2 m/s que presenta un régimen de flujo turbulento de 6586,82. El número de Reynolds fue calculado por la ecuación 3.4.

Se aprecia que la velocidad tangencial tiene una gran influencia sobre la densidad de flujo de permeado [7,8]. Una alta velocidad tangencial permite el arrastre del soluto en las cercanías de la superficie de la membrana, contribuyendo a que la concentración de soluto sobre ésta sea similar a la concentración del mismo en la disolución de aporte. Con la velocidad tangencial de 2,2 m/s, es evidente se consigue un régimen turbulento que provoca una disminución del espesor de la capa de concentración por polarización, minimizando los efectos de la misma [11].

### 4.2.2. Rechazo de metales.

La retención o el rechazo de los metales por membranas de nanofiltración, se representa como un conjunto de interacciones donde destacan la exclusión por tamaño, la repulsión electrostática, los efectos de la disolución sobre la membrana y las características propias de la membrana y el soluto.

Las membranas cerámicas pueden presentar un comportamiento anfótero debido a que poseen puntos en su superficie que pueden ionizarse en disolución acuosa. Debido a estas reacciones, puede aparecer en la superficie de la membrana un exceso de carga positiva o negativa. A causa de ello, la membrana tendrá una carga neta que puede ser de distinto signo en función del pH. A pH 2,0 la membrana cerámica posee una carga positiva, dado que su punto isoeléctrico es de 6,0, por lo que se espera que el rechazo de los iones de metales sea mayor debido a la repulsión electrostática de las cargas con igual signo. Es por tanto el pH un factor muy importante, que influye en la carga de la membrana y por lo tanto en las propiedades de rechazo de la misma.

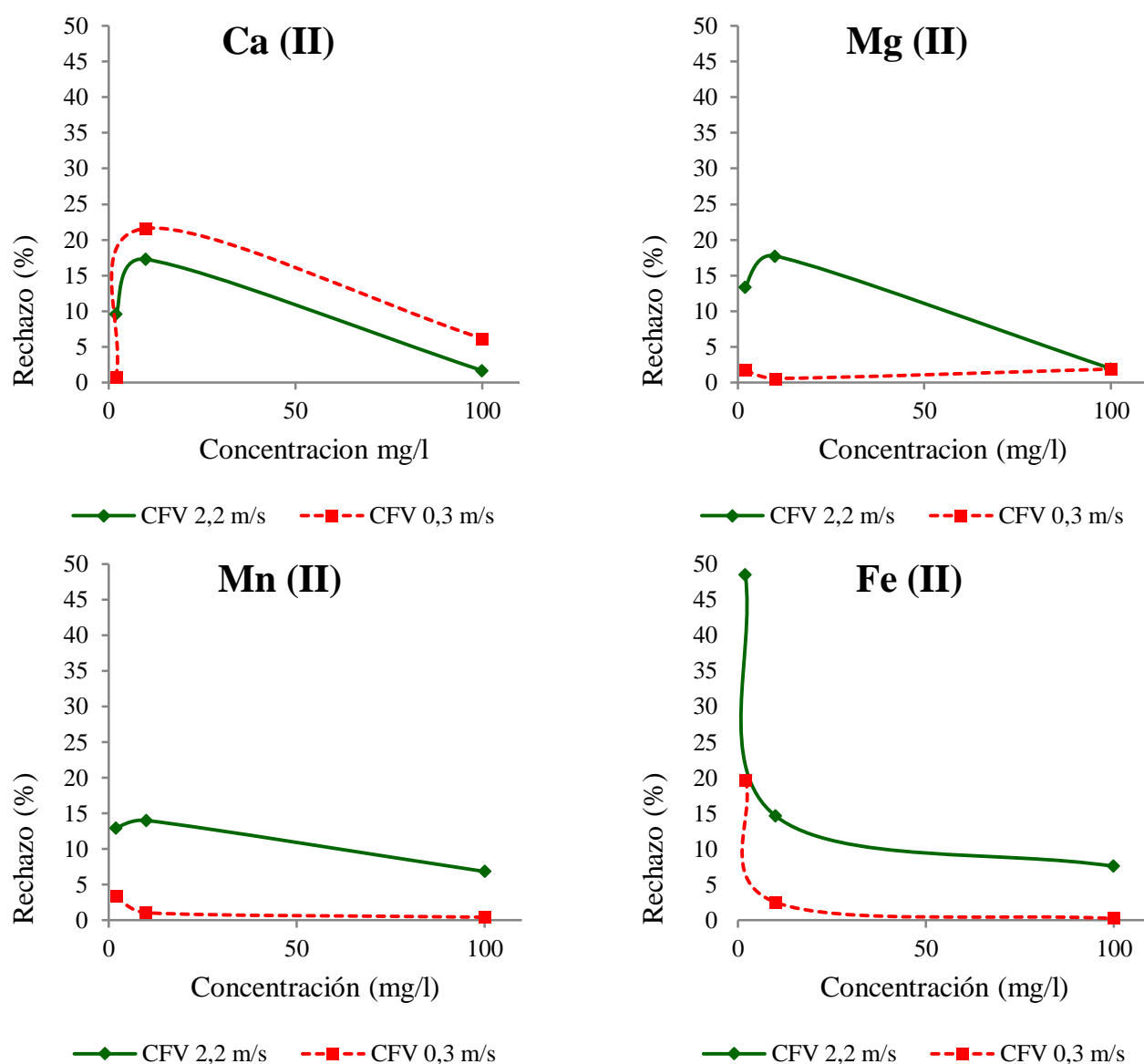
Otra explicación, que puede influir en el rechazo de la membrana, radica en los radios iónicos que presentan los distintos cationes estudiados. Los iones de menor radio iónico tienden a mantener su hidratación y a permanecer fuertemente unidos a las moléculas de agua, esto provoca que sea más rechazado por la membrana.

**Tabla 7. Valencias y radios iónicos de los distintos metales estudiados.**

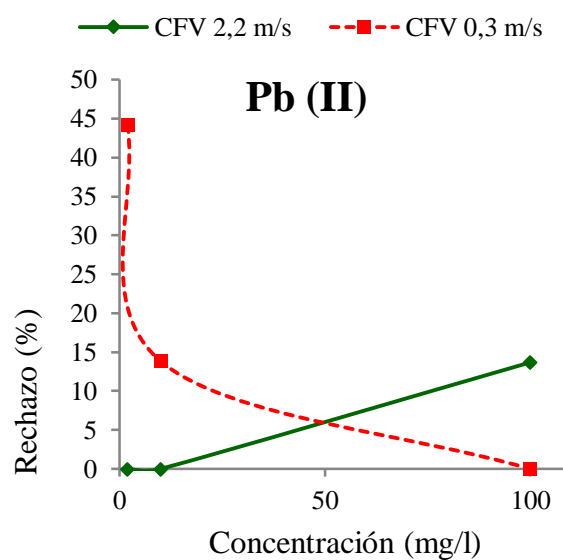
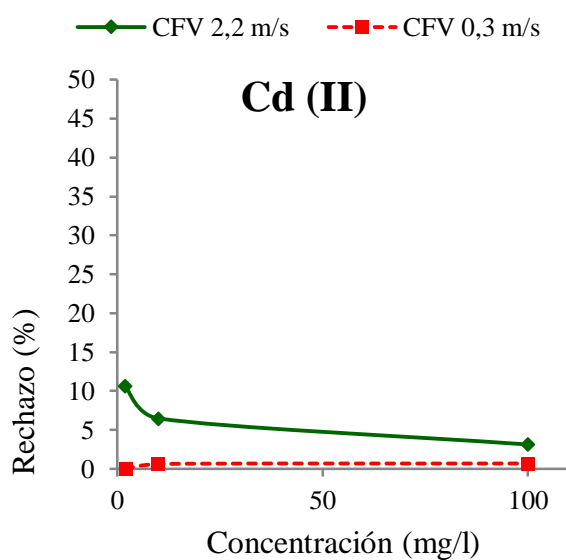
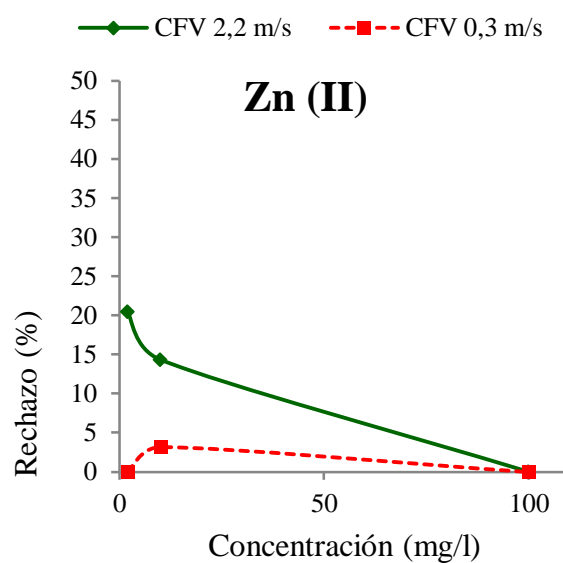
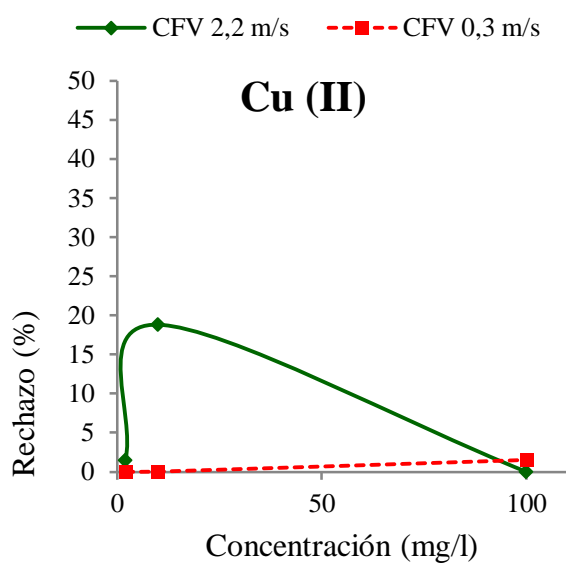
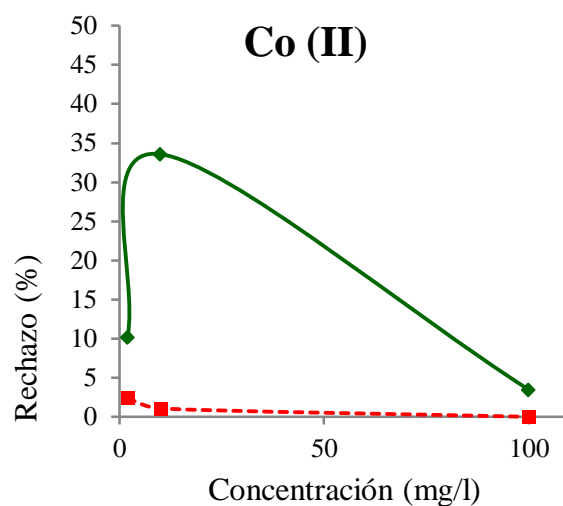
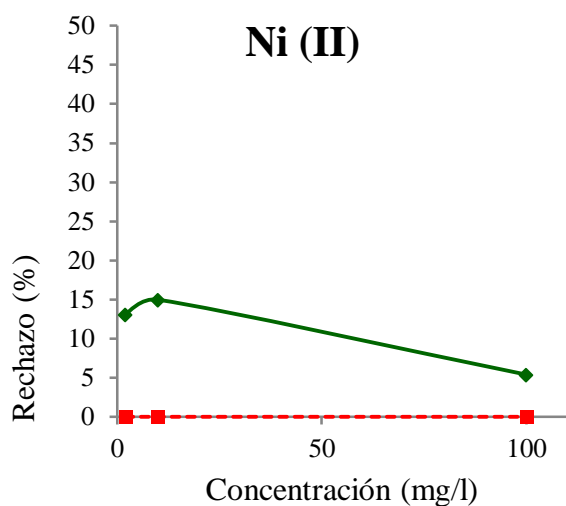
METALES	VALENCIA	RADIO IÓNICO (pm)
Calcio	+2	99
Magnesio	+2	65
Aluminio	+3	50
Manganeso	+2	80
Hierro	+2	76
Níquel	+2	69
Cobalto	+2	78
Cobre	+2	80
Zinc	+2	74
Cadmio	+2	97
Plomo	+2	132
Arsénico	+3	58

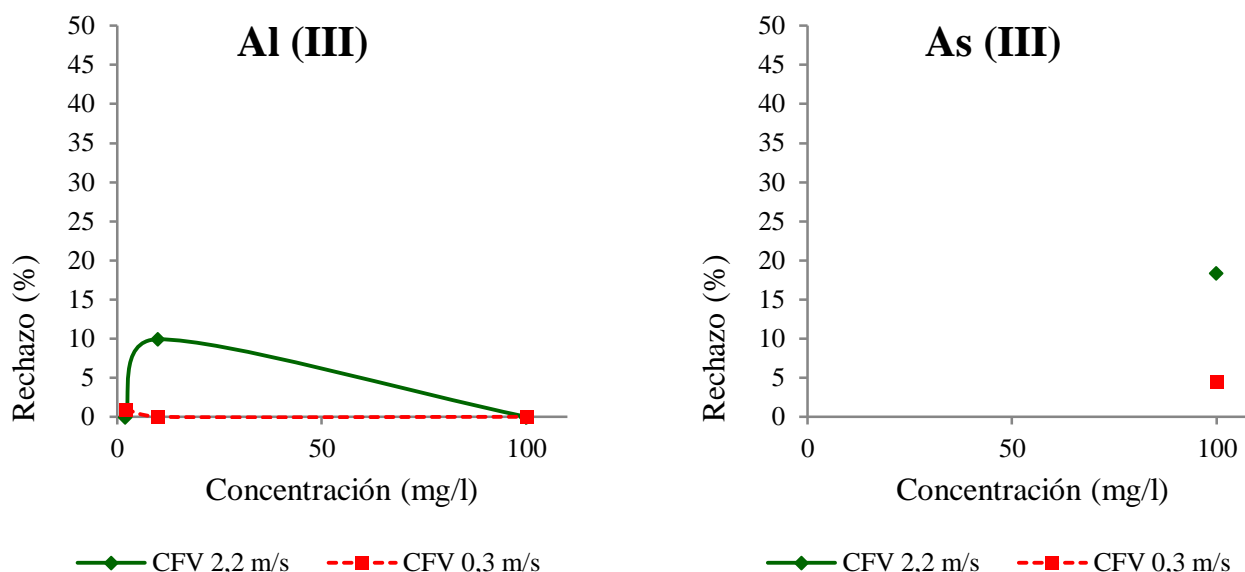
Sin embargo, el mecanismo principal para explicar el rechazo no es la exclusión por tamaño, debido a la carga eléctrica positiva que presenta la membrana cerámica a pH ácido, la exclusión de carga (exclusión Donnan) y la deposición de metales juegan papeles más importantes [12].

A continuación, en la figura 10, se expone el rechazo obtenido para los distintos iones metálicos estudiados. Estos valores de rechazo se presentan a diferentes concentraciones de alimentación 2, 10 y 100 mg/l, aplicando distintas velocidades tangenciales 2,2 y 0,3 m/s, siguiendo las condiciones operacionales establecidas anteriormente. Los rechazos se calcularon mediante el uso de la ecuación 3.3.









**Figura 10. Efecto de la concentración de alimentación de los iones calcio, magnesio, manganeso, hierro, níquel, cobalto, cobre, zinc, cadmio, plomo, aluminio y arsénico sobre el rechazo de metales a distintas velocidades tangenciales.**

El calcio (II) a velocidad tangencial alta, presenta valores de rechazo del 9,6% y 17,3% para concentraciones de 2 y 10 mg/l respectivamente, a la concentración de 100 mg/l el rechazo obtenido es prácticamente nulo. A velocidad tangencial baja los rechazos mostrados son despreciable para la concentración de 2 mg/l, pero se obtienen rechazos de un 21,6% para concentraciones de 10 mg/l y de un 6,1% para concentraciones de 100 mg/l.

Los metales hierro (II), zinc (II) y cadmio(II) a velocidad tangencial alta, muestran que a bajas concentraciones de alimentación presentan mayores rechazos obtenidos, para la concentración de 2 mg/l se obtiene 48,8%, 20,5% y 10,7%, para una concentración de metal de 10 mg/l se obtiene 14,7%, 14,4% y 6,5, a medida que la concentración de la solución de metal fue aumentado hasta 100 mg/l el rechazo disminuyó a 7,6%, 0% y 3,1%. Mostrando rechazos nulos a velocidad tangencial baja.

El plomo (II) a velocidad tangencial alta, presenta valores de rechazo nulo para una concentración baja y un 13,7% para una concentración de metal alta de 100 mg/l. Sin embargo a velocidad baja muestra un valor de rechazo para concentraciones de 2 mg/l de un 44,3%, disminuyendo a medida que aumenta la concentración de alimentación, dando un rechazo de un 13,9% para la concentración media de 10 mg/l.

Los metales magnesio (II), manganeso (II) y níquel (II) a velocidad tangencial alta, presentan rechazos algo menores para la concentración de 2 mg/l, 13,4%, 12,9% y 13,1% en comparación con los valores obtenidos a concentraciones medias de 10 mg/l, 17,7%, 14% y 15%, a concentraciones de metal alta de 100 mg/l se obtienen valores de rechazo nulo en el caso del magnesio (II), de un 6,8 para el manganeso (II) y muy bajo para el hierro (II). A velocidad tangencial baja los rechazos mostrados son despreciables.

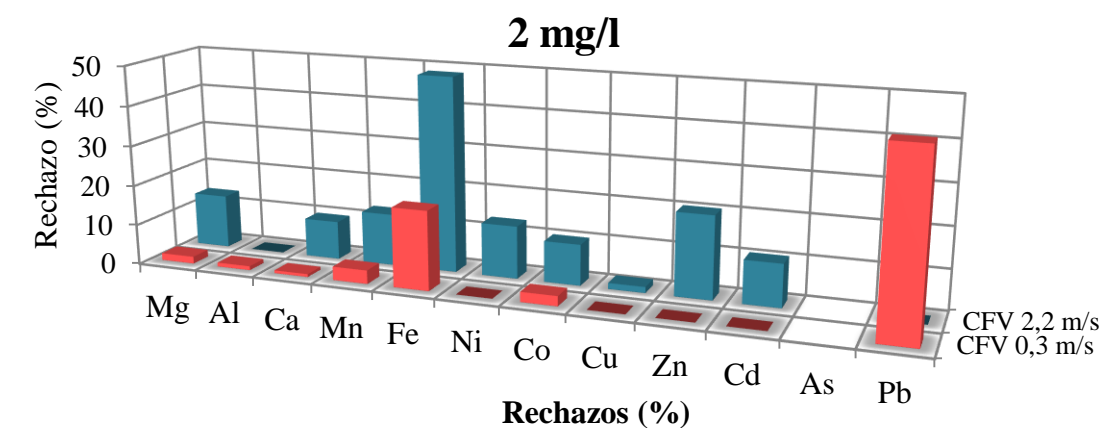
El cobalto (II) sigue el mismo patrón que los metales mencionados anteriormente, a mayor velocidad tangencial presentan un rechazo de un 10,2% para la concentración de 2 mg/l y un 33,6% para concentraciones de cobalto (II) de 10 mg/l, a concentraciones de metal alta se obtiene un valor de rechazo bajo o casi nulo. A velocidad tangencial baja los rechazos mostrados son muy bajos.

El cobre (II) y el aluminio (III) presentan unos valores de rechazo del 18,8% y 9,9% respectivamente, para una concentración media de 10 mg/l, a velocidad tangencial alta. Mostrando rechazos nulos para el resto de condiciones estudiadas.

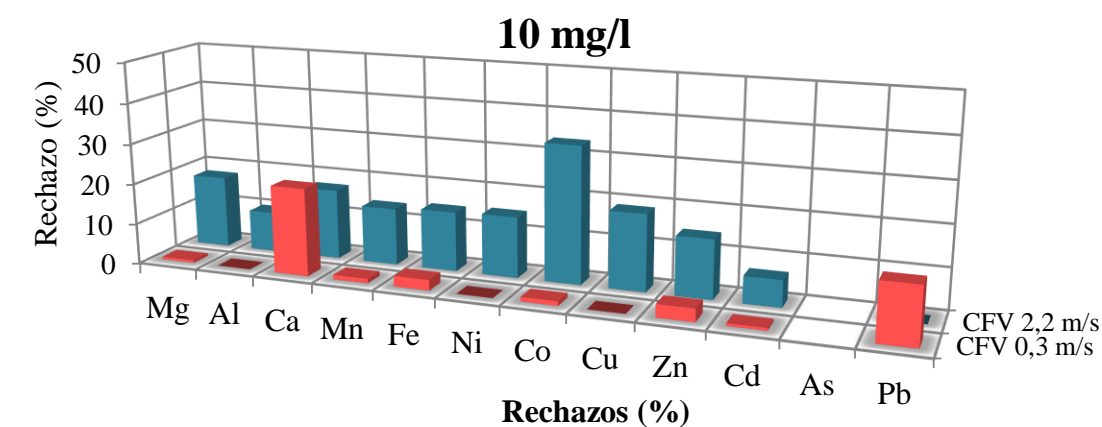
El arsénico (III) no presenta valores de rechazo para concentraciones bajas, el rechazo se encontraban por debajo del límite de detección, sin embargo para una concentración alta de 100 mg/l, muestra valores de rechazo del 18,4% para una velocidad tangencial alta y del 4,6% para una velocidad tangencial baja.

#### ***4.2.2.1. Influencia de la concentración de alimentación en el rechazo de metales.***

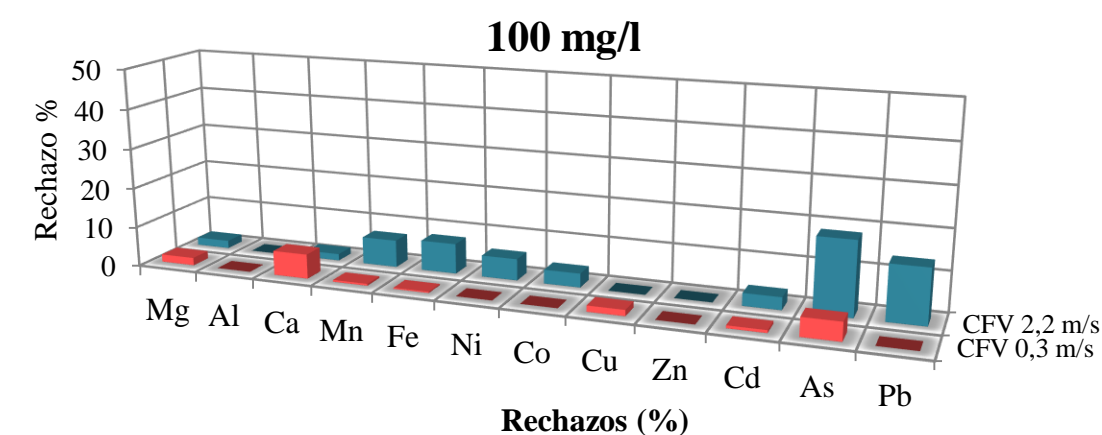
Se estudia la influencia de las diferentes concentraciones de alimentación agregadas, 2, 10 y 100 mg/l, sobre los valores de rechazo obtenidos para los distintos iones metálicos estudiados. Este efecto se muestra en la figura 11.



	Mg	Al	Ca	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Cd	As	Pb
■ CFV 2,2 m/s	13,4	0,0	9,6	12,9	48,5	13,1	10,2	1,5	20,5	10,7		0,0
■ CFV 0,3 m/s	1,8	1,0	0,7	3,4	19,7	0,0	2,5	0,0	0,0	0,0		44,3



	Mg	Al	Ca	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Cd	As	Pb
■ CFV 2,2 m/s	17,7	9,9	17,3	14,0	14,7	15,0	33,6	18,8	14,3	6,5		0,0
■ CFV 0,3 m/s	0,6	0,0	21,6	1,1	2,6	0,0	1,1	0,0	3,1	0,6		13,9



	Mg	Al	Ca	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Cd	As	Pb
■ CFV 2,2 m/s	2,0	0,0	1,7	6,8	7,6	5,4	3,5	0,0	0,0	3,1	18,4	13,7
■ CFV 0,3 m/s	1,9	0,0	6,1	0,5	0,3	0,0	0,0	1,5	0,0	0,7	4,6	0,0

**Figura 9. Rechazo de metales a distinta velocidad tangencial, para concentraciones de 2, 10 y 100 mg/l.**

En estas gráficas no se aprecia de forma lineal una disminución de rechazo a medida que aumentan las concentraciones. No obstante, se observa a nivel general que se producen mayores valores de rechazos a concentraciones de metales bajas y medias de 2 y 10 mg/l respectivamente, que las obtenidas a concentraciones altas de 100 mg/l, presentándose excepciones en el caso de algunos metales pesados como el plomo y el arsénico. El aumento de la retención de arsénico al aumentar la concentración de alimentación fue también observado en [12], y se explica por la adsorción del soluto sobre la superficie de la membrana.

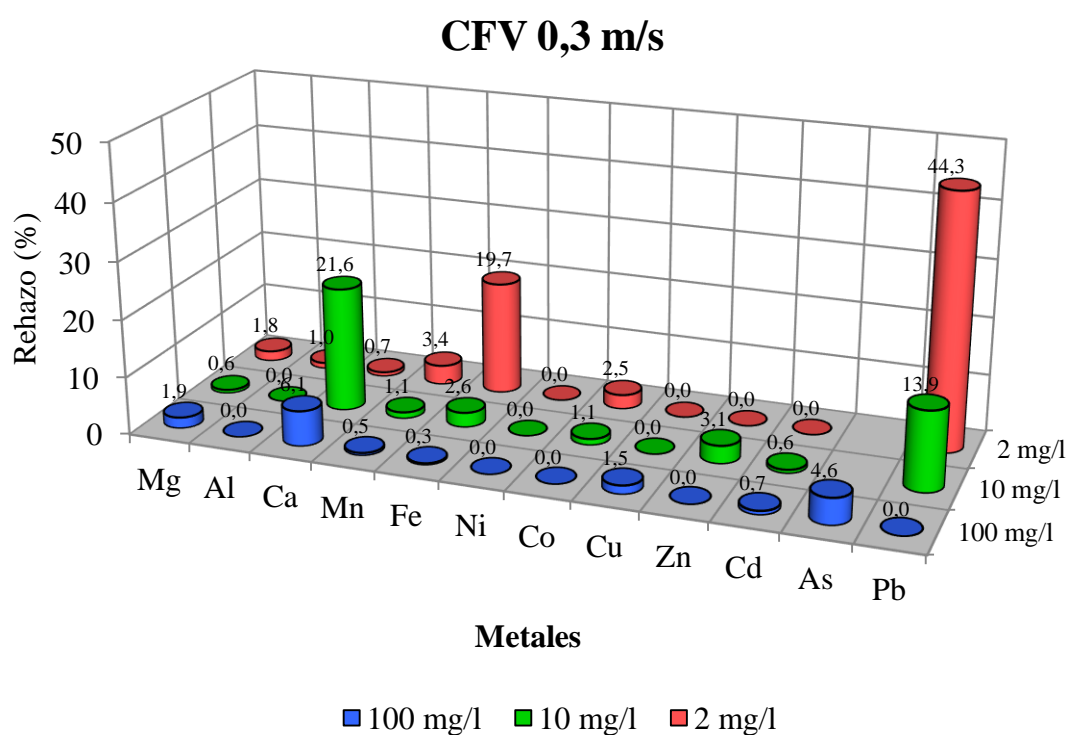
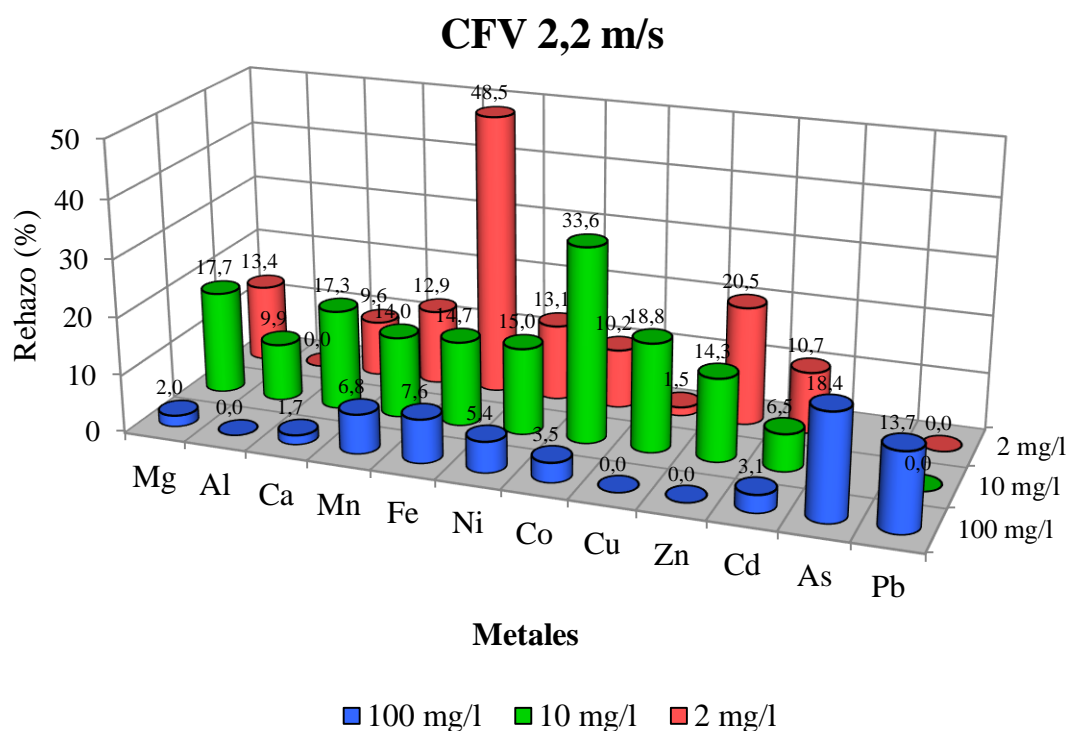
La tendencia general del rechazo es que disminuye a medida que las concentraciones de metales aumentan, resultados similares se han comunicado en otros estudios [12, 24, 25, 26, 27, 28]. Esto puede ser debido a un aumento en la presión osmótica cuando se aumenta la concentración de alimentación, dando lugar al fenómeno de concentración por polarización, mencionado anteriormente.

Este comportamiento también se observó para iones de sulfatos en el artículo [26]. En general la retención de sal disminuye cuando la concentración aumenta. Esto es bien conocido, es una característica de las membranas cargadas. El aumento de concentración en las soluciones implica la formación de una película de contra iones en la membrana. Esta formación, neutraliza las cargas de ésta. La carga total de la membrana disminuye y la repulsión entre ésta y los cationes se reduce [26, 27].

#### ***4.2.2.2. Influencia de la velocidad tangencial (CFV) en el rechazo de metales.***

A fin de minimizar el fenómeno de polarización por concentración durante los procesos de nanofiltración, se investigó la influencia de la velocidad de flujo tangencial (CFV) en el rechazo de metales.

El caudal de alimentación a través de la membrana tubular de nanofiltración se fijó en 2.2 y 0.3 m/s. A continuación, se muestran dos gráficas que representan el efecto de esta variable sobre el rechazo de ión metálico, diferenciando las soluciones de alimentación de 2, 10 y 100 mg/l para cada uno de los metales estudiados.



**Figura 10. Efecto de la velocidad tangencial (CFV) sobre el rechazo de los distintos metales estudiados a distintas concentraciones.**

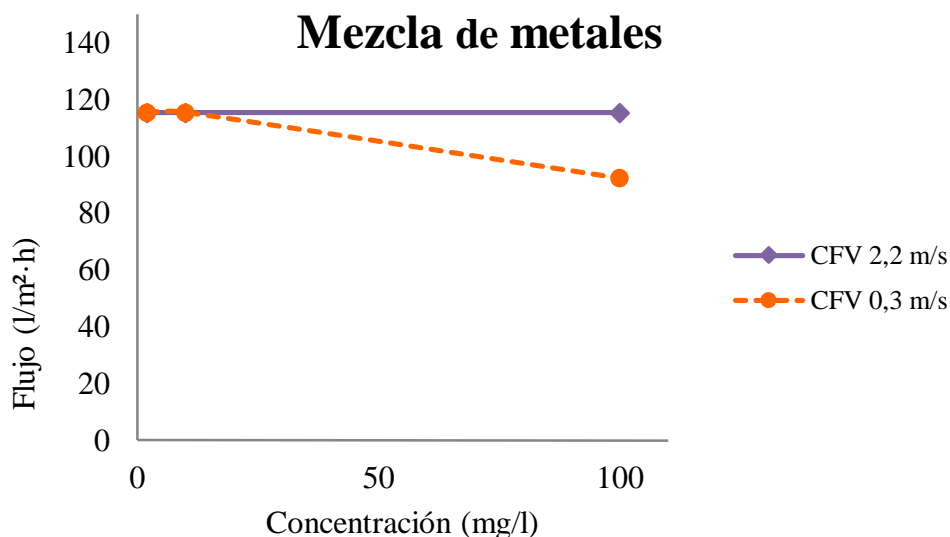
A partir de la figura 12, resulta fácil afirmar que el rechazo de metales aumenta conforme la velocidad tangencial es mayor, como se observa en otros estudios [22, 25]. Los rechazos de metales a velocidad tangencial de 2,2 m/s son mayores que los obtenidos a velocidad de 0,3 m/s, a la misma presión de operación. Los ensayos realizados a velocidad tangencial de 0,3 m/s presenta unos valores de rechazo casi nulos, solo apreciable en algunos casos. Así pues, cuando la velocidad tangencial es baja no se produce una buena retrodifusión de los iones y éstas permanecerán sobre la membrana, aumentando la polarización por concentración y por ello el bajo rechazo. El objetivo principal de aumentar la velocidad de flujo tangencial es aumentar el coeficiente de transferencia de masa, que a su vez aumenta el rechazo de soluto [25].

### **4.3. ESTUDIO CON MEZCLA DE METALES.**

Finalmente, el rendimiento de la membrana de nanofiltración CT 163, se estudió usando unas soluciones de sales mixtas. Estas soluciones contenían 2, 10 y 100 mg/l de iones de calcio (II), magnesio (II), aluminio (III), manganeso (II), hierro (II), níquel (II), cobalto (II), cobre (II), zinc (II), cadmio (II), plomo (II) y arsénico (III), simultáneamente.

#### **4.3.1. Flujo de permeado.**

A continuación, se presenta el efecto de la mezcla de metales sobre el flujo de permeado a concentraciones de 2,10 y 100 mg/l, de cada uno de los 12 metales que forman la mezcla, aplicando distintas velocidades tangenciales 2,2 y 0,3 m/s. Los experimentos se llevaron a cabo a una presión de operación de 5 bares, a pH 2,0 y a una temperatura de  $25^{\circ} \pm 2$ , como fue establecido para los ensayos individuales de cada metal.



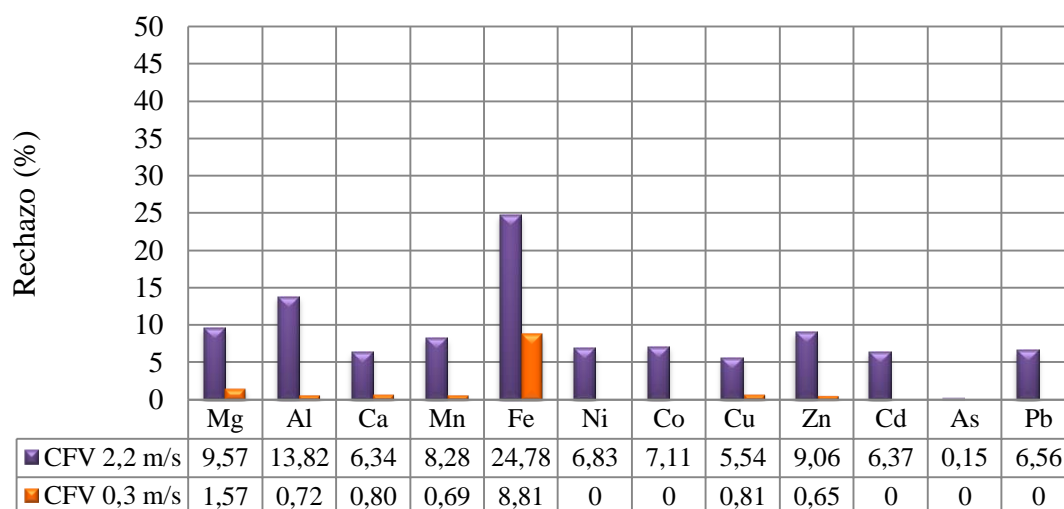
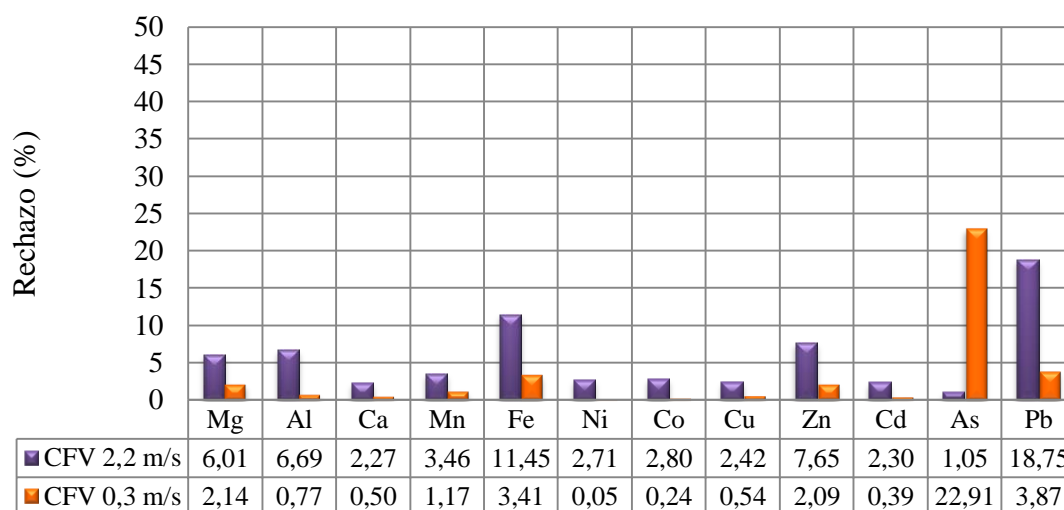
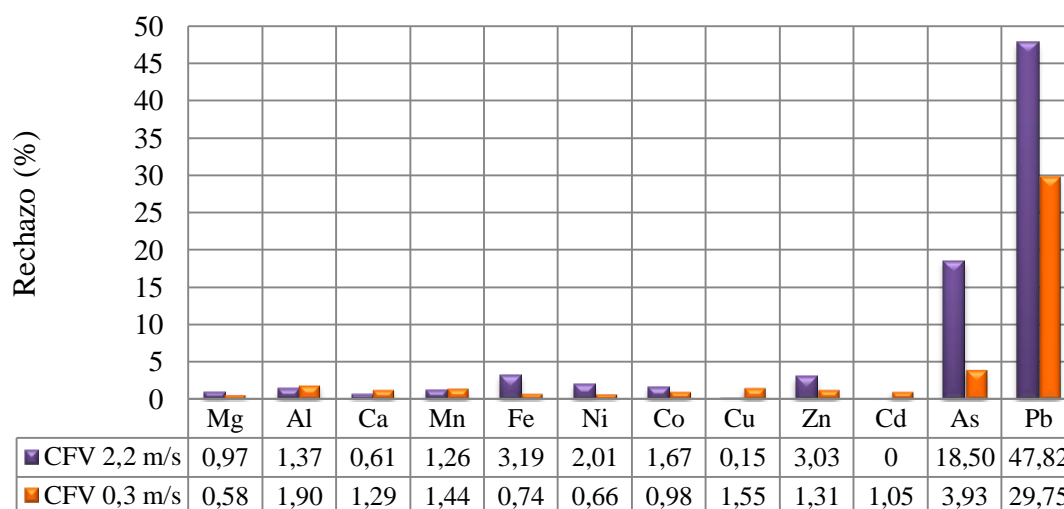
**Figura 13.** Efecto de la concentración inicial y flujo de permeado a distintas velocidades tangenciales.

El flujo se mantiene constante a distintas concentraciones de mezcla a velocidad tangencial de 2,2 m/s. Este disminuye a concentraciones de 100 mg/l de cada uno de los metales estudiados, a velocidad tangencial de 0,3 m/s. Esta reducción de flujo observado, es muy baja en comparación con las bajadas de flujo experimentadas en las soluciones de metales individuales (figura 9). En los últimos ensayos realizados, se apreció un comportamiento distinto de la membrana de nanofiltración, produciéndose un aumento del flujo de permeado y una menor disminución de éste, a medida que aumentaba las concentraciones de metales.

#### 4.3.2. Rechazo de metales.

A continuación, se muestran la influencia de las distintas concentraciones de iones estudiados, sobre los valores de rechazos observados para cada uno de los 12 iones metálicos que forman la mezcla multicomponente. Los rechazos se calcularon mediante el uso de la ecuación 3.3.



**Mezcla de metales [2 mg/l]****Mezcla de metales [10 mg/l]****Mezcla de metales [100 mg/l]**

**Figura 11. Rechazo de metales en la mezcla de los mismos, a distinta velocidad tangencial, para concentraciones de 2, 10 y 100 mg/l.**

El magnesio (II) para una velocidad tangencial alta, presenta valores de rechazo de 9,6% a concentraciones bajas de 2 mg/l, a concentraciones medias de 10 mg/l se observa una disminución de rechazo, obteniendo un 6% de este, para concentraciones altas de 100 mg/l un 1%. A velocidad tangencial baja, los valores de rechazo son menores, 1,6%, 2,14% para concentraciones bajas y medias respectivamente, obteniendo valores muy bajos para concentraciones altas. Comparando los rechazos de magnesio (II) de la mezcla de metales con los obtenidos para las soluciones únicas de este metal, se aprecia una disminución para concentraciones bajas y medias a velocidades tangenciales altas.

El aluminio (III) a velocidad tangencial alta, presenta rechazos de 13,8%, 6,7% y 1,37% para las concentraciones baja media y alta respectivamente. A velocidad tangencial baja presenta valores de rechazo muy bajos, destacando el obtenido a concentración alta de 1,9%. Los valores de rechazo de aluminio (III) para la mezcla de metales son mayores que los obtenidos en las soluciones únicas de este metal.

El calcio (II) a velocidad tangencial alta, presenta rechazos de 6,3%, 2,3% y 0,6% para concentraciones bajas, medias y altas. A velocidad tangencial baja, para concentración baja y media, los rechazos son despreciables, obteniendo un 1,3% para concentraciones altas. Estos rechazos son menores que los obtenidos en los experimentos individuales de calcio (II).

El manganeso (II) a velocidad tangencial alta, a medida que aumenta la concentración de las mezclas disminuye el porcentaje de rechazo, presentando valores de 8,3%, 3,5% y 1,3% para concentraciones de 2, 10 y 100 mg/l simultáneamente. A velocidad tangencial baja los rechazos son bajos de 0,7%, 1,2% y 1,4% para las distintas concentraciones estudiadas. Presenta valores de rechazo menores que los calculados para la solución única de manganeso (II).

El hierro (II) a velocidad tangencial alta, presenta rechazos considerables en comparación con los otros metales estudiados, presentando un porcentaje de rechazo de 24,8% para concentraciones bajas de 2 mg/l, comportándose como el metal más rechazado en la mezcla de sales a estas condiciones, a concentraciones medias de 10 mg/l y altas de 100 mg/l se obtienen rechazos de un 11,4% y 3,2%. A velocidad tangencial baja muestra rechazos de 8,8%, 3,4% y 0,7% para concentraciones bajas,

medias y altas respectivamente. Este metal también presenta valores de rechazo menores en la mezcla en comparación a los presentados para las soluciones individuales de hierro (II).

El níquel (II) a velocidad tangencial alta presenta valores de rechazo de 6,8%, 2,7% y 2% para concentraciones bajas, medias y altas simultáneamente. A velocidad tangencial baja los valores de rechazo observados son despreciables. Los rechazos obtenidos son inferiores a los estudiados para soluciones únicas de níquel (II), presentando valores nulos a velocidad tangencial baja para las soluciones únicas y la mezcla.

El cobalto (II) a velocidad tangencial alta presenta rechazos de 7,1%, 2,8 y 1,7% para concentraciones de 2, 10 y 100 mg/l respectivamente. A velocidad tangencial baja, para concentraciones bajas y medias los rechazos son nulos y un 1% para concentraciones altas. Estos rechazos son menores a los calculados para la solución individuales de cobalto (II).

El cobre (II) a velocidad tangencial alta, muestra valores de rechazo de 5,5% y 2,4% para concentraciones bajas y medias, presentando rechazos nulos para concentraciones altas. A velocidad tangencial baja los rechazos son muy bajos de 0,8%, 0,5% y 1,5% para las distintas concentraciones estudiadas. En comparación con los rechazos obtenidos en la solución única para velocidad tangencial alta y concentración baja presenta un rechazo mayor en la mezcla, para el resto de concentraciones los rechazos observados son menores, dándose igualmente rechazos despreciables para una velocidad tangencial baja.

El zinc (II) a velocidad tangencial alta, muestra valores de rechazo de 9,1%, 7,6% y 3% para concentraciones bajas, medias y altas respectivamente. A velocidad tangencial baja los rechazos son muy bajos de 0,6%, 2,1% y 1,3% para concentraciones bajas medias y altas de zinc (II). Este metal presenta valores de rechazo menores en la mezcla en comparación a los presentados para las soluciones individuales del mismo.

El cadmio (II) a velocidad tangencial alta, presenta valores de rechazos de 6,4% y 2,3% para concentraciones de 2 y 10 mg/l, no obteniendo ningún rechazo para concentraciones altas de 100 mg/l. A velocidad tangencial baja, muestra un rechazo de 1% para concentraciones altas, siendo insignificantes los demás. En comparación con

los rechazos obtenidos en la solución única para velocidad tangencial alta los rechazos son menores, obteniendo igualmente rechazos despreciables para una velocidad tangencial baja.

El arsénico (III) a velocidad tangencial alta, presenta rechazos muy bajos para bajas concentraciones, 1% para medias concentraciones y 18,5% para concentraciones altas. A baja velocidad tangencial, se observan rechazos nulos para bajas concentraciones, mostrando un rechazo de 22,2% para concentraciones medias de 10 mg/l, comportándose como el ión metal más rechazado por la membrana en la mezcla multicomponente a estas condiciones experimentales, observándose un rechazo 3,93% para concentraciones altas. En comparación con los rechazos obtenidos para las soluciones únicas de arsénico (III), sigue la misma tendencia de alcanzar rechazos casi nulos a bajas concentraciones y un aumento a medida que la concentración es mayor, a velocidad tangencial y concentraciones altas, se observan valores de rechazos parecidos en la solución única y en la mezcla, oscilando alrededor de un 18%.

El plomo (II) a velocidad tangencial alta, presenta un rechazo de 6,6% para concentraciones bajas, a medida que va aumentando su concentración se observa rechazos de un 18,7% para concentraciones medias y 47,8% para las altas respectivamente, el plomo (II) es el metal más rechazado por la membrana en la mezcla de sales a velocidad tangencial alta para concentraciones medias y altas. A velocidad tangencial baja los rechazos observados son nulos para concentraciones bajas, 3,9% para concentraciones medias y 29,7% para concentraciones altas, comportándose en esta última como el metal más rechazado de la mezcla para estas condiciones. Este metal pesado, se comporta de manera, que cuando existe una mayor concentración de alimentación del mismo, es más rechazado por la membrana. En relación con los rechazos obtenidos en los ensayos individuales de plomo (II), se aprecian mayores valores de rechazos en la mezcla a concentraciones medias y bajas, sin embargo en la solución única se observó un rechazo alto para concentraciones de metal y velocidad tangencial baja.

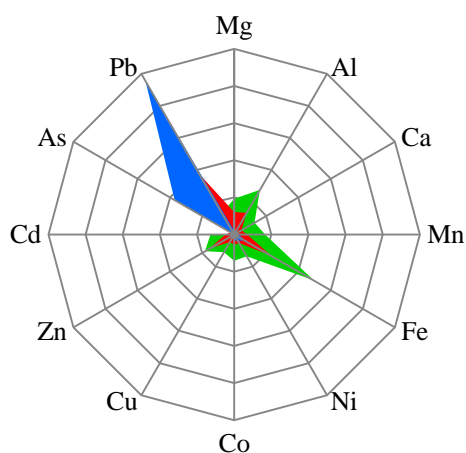
### 4.3.3. Influencia de la concentración de alimentación y velocidad tangencial (CFV).

El rechazo de metales pesados en la mezcla tiende a disminuir a medida que aumenta la concentración de sales mixtas, a excepción del arsénico (III) y plomo (II). Los distintos metales siguen una tendencia parecida a la de los rechazos observados en los ensayos realizados para las soluciones únicas de metales. Pero en este caso de forma general, se aprecia con mayor claridad una disminución de rechazo directa a medida que aumenta la concentración.

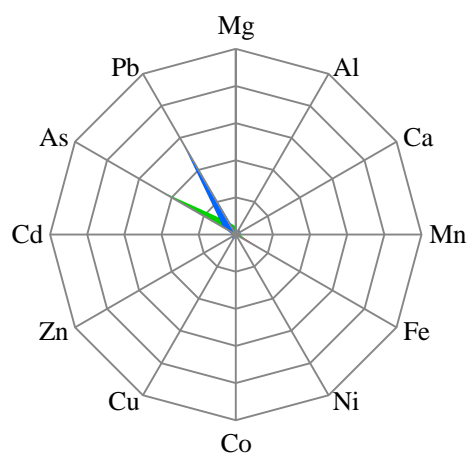
Esta disminución en el rechazo puede ser de debida, a los fenómenos anteriormente mencionados: al aumento de presión osmótica, que origina concentración por polarización y por el fenómeno de película, propiciado por la formación de una pantalla de contra iones en la membrana.

Se aprecia que el arsénico (III) y el plomo (II) se comportan de forma diferente comparado con el resto de metales estudiados, ambos son los metales que presentan una mayor masa molar atómica: 74,9 y 207,2 g/mol respectivamente. Estos metales experimentalmente mostraron dificultades para disolverse en agua. Existen estudios realizados con membranas poliméricas [12], donde se observaron rechazos muy bajos de arsénico (III) a bajas concentraciones, sin embargo este fue aumentando a medida que se incrementaba la concentración de alimentación para este metal.

**Rechazos (%) - CFV 2,2 m/s**



**Rechazos (%) - CFV 0,3 m/s**



■ [C]= 2 mg/l    ■ [C]= 10 mg/l    ■ [C]= 100 mg/l

■ [C]= 2 mg/l    ■ [C]= 10 mg/l    ■ [C]= 100 mg/l

**Figura 12. Efecto de la velocidad tangencial (CFV) sobre el rechazo de metales en la mezcla de los mismos, estudiados a distintas concentraciones.**

Con respecto a la velocidad de flujo tangencial, como se observa en la figura 15, el rechazo de metales aumenta conforme la velocidad es mayor, se aprecia una superficie mayor de rechazo en la gráfica correspondiente a velocidad tangencial (CFV) 2,2 m/s. Por lo tanto, se produce la misma tendencia experimentada en las soluciones de metales individuales, obteniendo rechazos mayores a velocidad tangencial de 2,2 m/s que a velocidad de 0,3 m/s a la misma presión de operación, a excepción del arsénico (III) para concentraciones de 10 mg/l. Por lo tanto, se demuestra que el aumento de velocidad de flujo tangencial (CFV) disminuye el efecto de polarización por concentración en la mezcla multicomponente de metales.

## 5. CONCLUSIONES

A continuación, se presentan las principales conclusiones obtenidas a partir de los resultados experimentales expuestos en este trabajo.

Se ha comprobado que la estabilidad de la membrana CT 163 en medio ácido es adecuada para asegurar su correcto funcionamiento en estas condiciones extremas.

Se demuestra que esta membrana tiene cierta capacidad de rechazar metales pesados en disolución ácida, sin embargo, los valores de rechazo no son excesivamente altos. No obstante, conviene recordar que el tamaño de corte molecular (MWCO) de esta membrana es muy superior al peso atómico de los metales rechazados.

Las condiciones de operación, velocidad tangencial (CFV) del fluido y concentración de metales, condicionan de forma importante el rendimiento de la membrana, siendo mejor su funcionamiento cuando la CFV es alta y las concentraciones de los metales baja.

Se ha comprobado que no todos los metales pesados estudiados presentan el mismo comportamiento en las mismas condiciones de operación. Esto podría estar relacionado con la influencia del potencial iónico (relación carga eléctrica/radio iónico), el radio de hidratación y la distribución de carga eléctrica positiva sobre la membrana. Aspectos que serán abordados en un futuro próximo.

En este estudio se ha analizado sólo un elemento de membrana, evaluándose su rechazo y flujo. La disposición de otros elementos de membrana en serie, en un mismo contenedor, como se hace en aplicaciones industriales con membranas poliméricas, conllevaría un aumento global de rechazo y flujo, y por lo tanto, un rendimiento mejorado del sistema de membranas.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mustafa G, Wyns K, Vandezande P, Buekenhoudt A, Meynen V. 2014. Novel grafting method efficiently decreases irreversible fouling of ceramic nanofiltration membranes. *J Memb.*470:369–77.
- [2] Rezaei Hosseinabadi S, Wyns K, Meynen V, Carleer R, Adriaensens P, Buekenhoudt a., et al. 2014. Organic solvent nanofiltration with Grignard functionalised ceramic nanofiltration membranes. *J Memb Sci.*454:496–504.
- [3] Weber R, Chmiep H, Mavrov V. 2013. Characteristics and application of new ceramic nanofiltration membranes. *Desalination.*157:113–25.
- [4] Ortega LM, Lebrun R, Blais JF, Hausler R. 2008. Removal of metal ions from an acidic leachate solution by nanofiltration membranes. *Desalination.* 227(1-3):204–16.
- [5] Gao J, Sun SP, Zhu WP, Chung TS. 2014. Chelating polymer modified P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for high efficient heavy metal removal. *Water Res.* 63:252–61.
- [6] Zhu WP, Sun SP, Gao J, Fu FJ, Chung TS. 2014. Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater. *J Memb Sci.* 456:117–27.
- [7] Gustalli A.R. 2006. Estudio sobre la aplicación de la tecnología de membranas para la recuperación del ácido fosfórico de las aguas de lavado en el proceso de anodizado del aluminio [Tesis doctoral]. Barcelona: Universidad Autónoma de Barcelona. Departamento de ingeniería química.



- [8] Gutiérrez Ruiz S. 2011. Desalación de aguas de mar mediante ósmosis inversa. Estudio de los mecanismos de ensuciamiento y limpieza de las membranas [Tesis doctoral]. Cádiz: Universidad de Cádiz. Departamento de tecnologías del medio ambiente.
  
- [9] Sadhwani Alonso J.J. 1999. Estudio de sistemas de limpieza en membranas de ósmosis inversa [Tesis doctoral]. Las Palmas de Gran Canaria: Universidad de Las Palmas De Gran Canaria. Departamento de ingeniería de procesos.
  
- [10] Sotto Díaz A. 2008. Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos [Tesis doctoral]. Universidad Rey Juan Carlos. Departamento de tecnología química ambiental.
  
- [11] Mecnás de Benito J. 2006. Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas [Tesis doctoral]. Barcelona: Universidad Autónoma de Barcelona. Departamento de química.
  
- [12] Al-Rashdi B a. M, Johnson DJ, Hilal N. 2013. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination*. 315:2–17.
  
- [13] Murić A, Petrinić I, Christensen ML. 2014. Comparison of ceramic and polymeric ultrafiltration membranes for treating wastewater from metalworking industry. *Chem Eng J*. 255:403–10.
  
- [14] Hofs B, Ogier J, Vries D, Beerendonk EF, Cornelissen ER. 2001 Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water. *Sep Purif Technol* . 79(3):365–74.
  
- [15] Gagliardi M. 2007. Summary of the report: Nanofiltration, Report Code: NAN045A.

- [16] Bouranene S, Fievet P, Szymczyk A, El-Hadi Samar M, Vidonne A. 2008. Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane. *J Memb Sci.* 325(1):150–7.
- [17] Hernández A, Prádanos P, Palacio JICYL. 1999. Cerámica y Vidrio Membranas cerámicas y su utilidad en procesos de separación. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio.* 38(3):185–92.
- [18] Benfer S, Popp U, Richter H, Siewert C, Tomandl G. 2001. Development and characterization of ceramic nanofiltration membranes. *Sep Purif Technol.* 22-23:231–7.
- [19] Efficient Filtration with Ceramic Membranes. 2013. <http://www.westfalia-separator.com/media-news/news-press.releases/singleview/article/efficient-filtration-with-ceramic-membranes.html>
- [20] Peña-Icart M. 2012. Desarrollo y aplicación de metodología mediante la simulación de las condiciones digestivas de peces para la evaluación de la biodisponibilidad de metales en sedimentos marinos. [Tesis doctoral]. Cádiz: Universidad de Cádiz. Departamento de química analítica.
- [21] Gherasim CV, Cuhorka J, Mikulášek P. 2013. Analysis of lead (II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: Experimental results and modelling. *J Memb Sci.* 436:132–44.
- [22] Gherasim C-V, Mikulášek P. 2014. Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination.* 343:67–74.
- [23] Murthy ZVP, Chaudhari LB. 2008. Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters. *J Hazard Mater.* 160(1):70–7.

- [24] Ahmad AL, Ooi BS. 2010. A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane. *Chem Eng J.* 156(2):257–63.
- [25] Chaudhari LB, Murthy ZVP. 2010. Separation of Cd and Ni from multicomponent aqueous solutions by nanofiltration and characterization of membrane using IT model. *J Hazard Mater.* 180(1-3):309–15.
- [26] Frarès N Ben, Taha S, Dorange G. 2005. Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration. *Desalination.* 185(1-3):245–53.
- [27] Maher A, Sadeghi M, Moheb A. 2014. Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology. *Desalination.* 352:166–73.